

PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : C01B 3/00	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/03919
		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 6. Februar 1997 (06.02.97)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP (22) Internationales Anmeldedatum: 12. Juli 1996 (		BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
(30) Prioritätsdaten: 195 26 434.7 19. Juli 1995 (19.07.95)	. 1	Veröffentlicht  Mit internationalem Recherchenbericht.
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US DIENGESELLSCHAFT KOHLE MBH [DE/DE] Wilhelm-Platz 1, D-45470 Mülheim (DE).		
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BOGDANOVIC, [DE/DE]; Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45470 Mülhe SCHWICKARDI, Manfred [DE/DE]; Kaiser-Wilh 1, D-45470 Mülheim (DE).	eim (Dl	3).
(74) Anwalt: VON KREISLER, Alek; Deichmannhaus ar bahnhof, D-50667 Köln (DE).	m Hau	ot-
		,
(54) Title: METHOD FOR THE REVERSIBLE STORAG		
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR REVERSIBLEN	SPEIC	HERUNG VON WASSERSTOFF

(57) Abstract

The proposed method of reversible storing hydrogen is characterized in that complex alkali-metal aluminium hydrides (alkali metal alanates) of the general formula (1)  $M^1_{p(1-x)}M^2_{px}A1H_{3+p}$ , in which  $M^1 = Na$ , K;  $M^2 = Li$ , K;  $0 \le x \le \sim 0.8$ ;  $1 \le p \le 3$ .

### (57) Zusammenfassung

Verfahren zur reversiblen Speicherung von Wasserstoff, dadurch gekennzeichnet, daß als reversible Wasserstoff-Speichermaterialien die komplexen Alkalimetall-Aluminiumhydride (Alkalimetallalanate) der allgemeinen Formel (1)  $M^1_{p(1-x)}M^2_{px}A_1H_{3+p}$ ,  $M^1=Na$ , K;  $M^2=Na$ Li, K; 0≤x≤~0.8; 1≤p≤3 verwendet werden.

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	America	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
TA	Österreich .	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	<b>IT</b>	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumānien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudaz
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	. KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Мовасо	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dānemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finaland -	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		,

WO 97/03919 PCT/EP96/03076

### Verfahren zur reversiblen Speicherung von Wasserstoff

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur reversiblen Speicherung von Wasserstoff in Form von komplexen Alkalimetall-Aluminiumhydriden (Alkalimetallalanaten).

Zur Speicherung von Wasserstoff werden heute in der Technik vorwiegend die Methoden der Speicherung als komprimiertes Gas in Druckbehältern, bei Normaldruck in Gasometern sowie bei tiefen Temperaturen ( $\leq 20\,\mathrm{K}$ ) als flüssiger Wasserstoff angewandt.

Eine neuere, in Entwicklung befindliche Methode zur Wasserstoffspeicherung (H2-Speicherung), insbesondere für den Einsatz des Wasserstoffs als Energieträger (Brennstoff), beruht auf der reversiblen thermischen Dissoziation von Metallhydriden Buchner,  $(MH_n,$ Gl. 1; H. "Energiespeicherung Metallhydriden", Springer-Verlag 1982; G. Sandrock et al. in "Hydrogen in Intermetallic Compounds II", S. 197, (Ed. L. Schlapbach) Springer-Verlag 1992). Außer zur H2-Speicherung für stationäre oder mobile Zwecke, lassen sich reversible Metallhydrid-Metallsysteme (Gl. 1) für eine Reihe weiterer potentieller oder bereits realisierter Anwendungen, wie Wasserstoff-Abtrennung, -Reinigung -Komprimierung, und Wärmespeicherung, Wärmeumwandlung Kälteerzeugung (Wärmepumpen) und als Elektroden für elektrische Batterien technisch nutzen.

$$MH_n + W\ddot{a}rme \implies M + n/2 H_2$$
 (1)

M = Metall, Metallegierung, intermetallische Verbindung

Die reversible  $H_2$ -Speicherung in Form von Metallhydriden hat gegenüber konventionellen Speichermethoden mehrere Vorteile. Metallhydride weisen gegenüber komprimiertem  $H_2$ -Gas erhebliche Vorteile auf in bezug auf die erreichbare volumetrische Speicherdichte. Außerdem besitzen Metallhydride den Sicherheitsvorteil, daß ihr Wasserstoffdissoziationsdruck im Vergleich zur gleichen Konzentration von Wasserstoff unter Druck um Zehnerpotenzen geringer ist. Die

2

mit Hydridbehältern erreichbaren volumetrischen  $H_2$ -Dichten kommen an diejenigen von Flüssigwasserstoff-Behältern heran, ohne daß die kostspielige, aufwendige Kryotechnologie in Anspruch genommen werden muß. Die Nachteile der letzteren erkennt man u.a. an der Tatsache, daß zur Gewinnung einer Energieeinheit Flüssigwasserstoff ein 2.5- bis 5-facher Primärenergieaufwand erforderlich ist.

Der Haupmachteil der derzeitigen reversiblen Metallhydride als H<sub>2</sub>-Speicher gegenüber Flüssigwasserstoff, ist ihre relativ geringe Speicherdichte bezogen auf das *Gewicht* des Speichermaterials (ausgedrückt in Gew.-% H<sub>2</sub> im Metallhydrid). Magnesiumhydrid (MgH<sub>2</sub>, 7.6 Gew.-% H<sub>2</sub>) und Hydride der Magnesiumlegierungen (Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub>, 3.7 Gew.-% H<sub>2</sub>) sind in dieser Hinsicht mit Flüssigwasserstoff technisch konkurrenzfähig, vorausgesetzt, daß genug Wärme oberhalb 300 °C zur Desorption des Wasserstoffs aus dem Hydrid zur Verfügung steht.

Der gravierendste Nachteil der heute bekannten sog. Tief- und Mitteltemperaturhydride (H. Buchner, 1982, S. 26-29) sind die hohen Kosten der zur H<sub>2</sub>-Speicherung verwendeten intermetallischen Verbindungen und Legierungen verbunden mit einer im Vergleich zu MgH<sub>2</sub> um einen Faktor von 4 - 5 geringeren H<sub>2</sub>-Speicherkapazität (LaNi<sub>5</sub> 1.4, TiFe 1.9 Gew.-% H<sub>2</sub>). Aus dieser Sicht erscheint es in höchstem Maße wünschenswert und technisch notwendig, neue reversible *Tief*- und/oder *Mitteltemperatur*-Metallhydride mit höher als bisher bekannten H<sub>2</sub>-Speicherkapazitäten zu entwickeln (Sandrock 1992, S. 220; S. Suda, G. Sandrock, *Ztschr. Physikal. Chem., Neue Folge* 1994, 183, 149).

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß sich die komplexen Natriumund Kaliumalanate sowie die gemischten Natrium-Lithium-, Natrium-Kalium und Kalium-Lithiumalanate der allgemeinen Formel 1 unter bestimmten Bedingungen als reversible  $H_2$ -Speicher eignen. Darüberhinaus wurde gefunden, daß die Eigenschaften der Verbindungen 1 als reversible  $H_2$ -Speicher durch Dotierung mit

3

erfindungsgemäßen Fremdmetallen, Intermetallen und deren Hydriden in noch erheblichem Maße verbessert werden können.

$$M_{p(1-x)}^{1}M_{px}^{2}AlH_{3+p}$$
 (1)  
 $M^{1} = Na, K M^{2} = Li, K 0 \le x \le -0.8 1 \le p \le 3$ 

Natriumalanat, NaAlH<sub>4</sub>, wird im technischen Maßstab produziert. Na<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub> kann aus NaAlH<sub>4</sub> und NaH in Gegenwart von Wasserstoff (Gl. 2) dargestellt werden (L. Zakharkin, V. Gavrilenko, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 1962, 145, 793, engl. Vol. 145, 656).

$$NaAlH_4 + 2NaH \longrightarrow Na_3AlH_6$$
 (2)

Das bisher unbekannte gemischte Alanat Na<sub>2</sub>LiAlH<sub>6</sub> wurde nach Gl. 3 unter Wasserstoffdruck synthetisiert.

$$NaAlH_4 + NaH + LiH \longrightarrow Na_2LiAlH_6$$
 (3)

Aus der Literatur (E. Ashby, P. Kobetz, *Inorg. Chem.* 1966, 5, 1615; T. Dymova et al. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 1975, 224, 591, engl. 556) ist bekannt, daß die thermische Dissoziation von festem NaAlH<sub>4</sub> in zwei Stufen erfolgt: in der ersten Stufe zerfällt NaAlH<sub>4</sub> unter Wasserstoffabgabe zu Na<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub> und metallischem Aluminium (Gl. 4); bei höheren Temperaturen kommt es dann aus Na<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub>, unter erneuter Wasserstoffentwicklung, zur Bildung von NaH und Al (Gl. 5). Den Gesamtverlauf der Thermolyse von NaAlH<sub>4</sub> gibt die Gl. 6 wieder. (Die Dissoziation von NaH zu Na und Wasserstoff findet erst bei erheblich höheren Temperaturen statt.)

$$NaAlH_4 \longrightarrow 1/3Na_3AlH_6 + 2/3Al + H_2$$
 (4)

$$\frac{1/3 \text{Na}_3 \text{AlH}_6 + 2/3 \text{Al} \longrightarrow \text{NaH} + \text{Al} + 1/2 \text{H}_2}{}$$
 (5)

$$NaAlH_{*} \longrightarrow NaH + Al + 3/2H_{2}$$
 (6)

WO 97/03919 PCT/EP96/03076

4

Die Thermolyse von Na<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub> erfolgt dagegen einstufig nach Gl. 7.

$$Na_3AlH_6 \longrightarrow 3NaH + Al + 3/2H_2$$
 (7)

Obwohl die thermische Dissoziation von NaAlH<sub>4</sub> und Na<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub> zu NaH, Al und Wasserstoff (Gl. 6 und 7) beschrieben und die dazugehörenden H2-Dissoziationsdrucke experimentell ermittelt wurden (Dymova et al. 1975), war die Reversibilität dieser Reaktion bisher offenbar nicht erkannt. So wird die Zersetzung von NaAlH<sub>4</sub> zu Na<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub> und der letzteren zu NaH und Al als "irreversibel" bezeichnet (Dymova et al. 1975, dort S. 557: "...the irreversible decomposition of NaAlH<sub>4</sub> leads to Na<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub> which, in its turn, decomposes to NaH."). Die Irreversibilität der Reaktionen Gl. 6 und 7 geht aus der zitierten Arbeit auch aufgrund der Tatsache hervor, daß die H2-Dissoziationsdrucke nur in Richtung der H<sub>2</sub>-Desorption gemessen wurde (vgl. hierzu Text auf S. 5). In einer früheren Arbeit aus demselben Arbeitskreis (T. Dymova et al., Dokl. Akad. Nausk SSSR 1974, 215, 1369, engl. 256, "Direct Synthesis of Alkali Metal Aluminium Hydrides in the Melt") wird u.a. über eine Direktsynthese von Natriumalanat (NaAlH4) aus Na, Al und Wasserstoff in der Schmelze (Gl. 8) bei Temperaturen unterhalb von 270-280 °C und Drucken oberhalb von 175 bar berichtet. Aus diesen Zitaten geht hervor, daß das Reaktionsgemisch unter den Synthesebedingungen in

Na (fl.) + AI (fest) + 
$$2H_2 \longrightarrow$$
 NaAlH<sub>4</sub> (fl.) (8)  
Schmp. 978°C Schmp. 187°C

flüssiger Form vorliegt, was einen innigen Kontakt zwischen den Reaktionspartnern ermöglichen sollte. Da das Natriumhydrid (NaH) sich bei ca. 420 °C zersetzt ohne vorher zu schmelzen, ist aufgrund der zitierten Literatur eine Synthese von NaAlH<sub>4</sub> aus NaH (Feststoff), Al (Feststoff) und H<sub>2</sub> nicht zu erwarten...

Es war daher aufgrund des Standes der Technik nicht vorhersehbar und nicht zu erwarten, daß NaAlH<sub>4</sub> oder Na<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub> als reversible H<sub>2</sub>-Speicher verwendet werden können. Wie jedoch überraschenderweise festgestellt wurde, können die nach der Thermolyse von NaAlH<sub>4</sub> oder Na<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub> in aktiver Form anfallenden NaH-Al-Gemische (Gl. 6 und 7) unter geeigneten Bedingungen zu NaAlH<sub>4</sub> bzw

5

Na<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub> rehydriert werden (Beispiele I und 4). Da der Prozeß der Thermolyse von Natriumalanaten, unter Abgabe von Wasserstoff, und ihrer erneuten Synthese. unter Aufnahme von Wasserstoff, wiederholbar ist, eröffnet dies die Möglichkeit. die Natriumalanat/NaH + Al-Systeme als reversible H2-Speicher-Systeme zu verwenden. Es handelt sich hier die ersten bekannten Wasserstoffspeichersysteme auf Basis der reversiblen Reaktionen der Feststoff-Gemische aus einem Metallhydrid (NaH) und einem Metall (Al) mit Wasserstoff (Gl. 9 und 10). In verschiedenem Ausmaß gilt dies auch für andere gemäß Formel 1 definierten Alkalimetallalanate.

NaAlH<sub>4</sub> NaH + Al + 
$$3/2$$
 H<sub>2</sub> (9) fest fest

$$Na_3AlH_6$$
  $\longrightarrow$  3  $NaH + Al + 3/2 H_2$  (10) fest fest

Ein weiteres Erfindungsmerkmal des vorliegenden Verfahrens ist, daß der Prozeß der Wasserstoffabgabe und -wiederaufnahme von Alkalimetallalanaten durch Zugabe von Katalysatoren beschleunigt bzw. vollständiger gemacht werden kann. Zur Katalyse der Wasserstoff-Ent- und Beladungsreaktionen (H2-Desorption bzw. -Absorption) werden die reversiblen Alkalimetallalanate 1 erfindungsgemäß mit Fremdmetall-Verbindungen dotiert. Zur Dotierung werden Alkalimetallalanate in einem organischen Lösungsmittel oder lösungsmittelfrei mit Fremdmetall-Verbindungen umgesetzt bzw. mechanisch verrührt. Als Dotierungsmittel eignen sich Verbindungen der Übergangsmetalle der dritten bis fünften Gruppe des Periodensystems (Sc, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta), sowie Verbindungen des Eisens, des Nickels und der Seltenerdmetalle (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu). Als bevorzugte Dotierungsmittel gelten Alkoholate, Halogenide, Hydride sowie metallorganische und intermetallische Verbindungen der genannten Metalle. Auch ihre Kombinationen können eingesetzt werden. Dotierungsmittel werden in Mengen von 0.2 bis 10 mol-% bezogen auf Alkalimetallalanate 1, bevorzugt in Mengen von 1 bis 5 mol-% bezogen auf 1, eingesetzt. Liegen die Übergangsmetalle in einer höheren Oxidationsstufe vor, so werden sie im Zuge des Dotierungsprozesses durch die im Überschuß vorhandenen Alkalimetallalanate zu einer niedervalenten Oxidationsstufe reduziert. Der

Reduktionsvorgang läßt sich anhand der Wasserstoffentwicklung bei der Dotierung erkennen und quantifizieren.

Ein wichtiges Merkmal von Metallhydriden als reversible H<sub>2</sub>-Speicher, z. B. für mobile Zwecke, ist die Geschwindigkeit der Wasserstoff-Desorption bei verschiedenen Betriebstemperaturen. Durch die katalytische Beschleunigung der H<sub>2</sub>-Desorption kann die Temperatur bei der die Desorption mit einer für eine technische Anwendung ausreichenden Geschwindigkeit abläuft erheblich gesenkt werden. So z. B. zeigt die Abb. 1 (Beispiel 2), daß das undotierte Na<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub> bei 160 °C, Wasserstoff mit einer kaum merklichen Geschwindigkeit liefert. Selbst bei 200 °C ist die Dehydrierung noch relativ langsam. Demgegenüber verläuft die Desorption bei dem mit 2 mol-% Ti dotierten Na<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub> bei 160 °C mit nahezu konstanter Geschwindigkeit und ist bereits nach 4 - 5 h praktisch abgeschlossen. Ähnliches gilt auch für die H<sub>2</sub>-Desorption des undotierten im Vergleich zu der des Ti-dotierten NaAlH<sub>4</sub> (Abb. 2, Beispiel 5).

Die Verbesserung der H<sub>2</sub>-Absorptionsfähigkeit der reversiblen Alkalimetallalanat-H<sub>2</sub>-Speichersysteme durch die Fremdmetalldotierung läßt sich sowohl anhand der Geschwindigkeit als auch anhand des Ausmaßes der H<sub>2</sub>-Absorption bei einer Serie von Dehydrier- Rehydrierzyklen (Zyklentests) demonstrieren. Die Verbesserung der H<sub>2</sub>-Aufnahme des mit 2 mol-% Ti dotierten Na<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub>/3 NaH + Al-Systems im Vergleich zu dem entsprechenden undotierten System unter den angegebenen Hydrierbedingungen zeigt die Abb. 3 (Beispiel 1). Der reversible H<sub>2</sub>-Gehalt des Tidotierten Systems liegt deutlich höher als der des undotierten Systems; außerdem zeigt das Ti-dotierte Na<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub> im Vergleich zum undotierten Material eine höhere Zyklusstabilität.

Eine dramatische Steigerung der H<sub>2</sub>-Absorptionsfähigkeit erfährt das reversible NaAlH<sub>4</sub>/NaH + Al-System durch Ti-Dotierung, z. B. mit 2 mol-% TiCl<sub>3</sub>. In einem typischen Zyklentest (Abb. 4, Beispiel 4) beträgt bei der dotierten Probe der reversible H<sub>2</sub>-Gehalt 3.1-4.2 Gew.-%, während die undotierte Probe unter den gleichen Hydrierbedingungen lediglich 0.5-0.8 Gew.-% Wasserstoff speichert.

Die Verbesserung der Geschwindigkeit und des Ausmaßes der H<sub>2</sub>-Absorption des reversiblen NaAlH<sub>4</sub>/NaH + Al-Systems durch Ti-Dotierung lassen sich besonders

7

deutlich anhand der Hydrierkurven in Abb. 5 (Beispiel 5) demonstrieren; wie die Abbildung zeigt, läßt sich das nach Dehydrierung des mit Ti(OBu)<sub>4</sub> dotierten NaAlH<sub>4</sub> resultierende NaH + Al-Gemisch bei 170 °C/152-125 bar wesentlich schneller als das mit TiCl<sub>3</sub> dotierte Material zu NaAlH<sub>4</sub> hydrieren. Der Rehydriergrad nach 15 h unter diesen Bedingungen beträgt bei Ti(OBu)<sub>4</sub>- und bei TiCl<sub>3</sub>-Dotierung 3.9 Gew.-% H<sub>2</sub>. Unter den gleichen Hydrierbedingungen wird bei dem undotierten NaAlH<sub>4</sub> (Beispiel 4) ein Rehydriergrad von nur 0.8 Gew.-% H<sub>2</sub> erreicht.

Zur Beurteilung der reversiblen Metallhydrid-Metallsysteme hinsichtlich ihrer maximal erreichbaren H<sub>2</sub>-Speicherkapazität, sowie der Bedingungen unter denen die Wasserstoff-Be- und Entladung aus prinzipiellen (thermodynamischen) Gründen möglich ist, dienen im allgemeinen die sog. Konzentrations-Druck-Isothermen (KDI-Diagramme). Die experimentell ermittelten KDI-Diagramme des mit 2 mol-% Ti dotierten NaAlH<sub>4</sub>/NaH + Al-Systems (Beispiel 4) bei 180 und 211 °C sind in Abb. 6 und die der Ti-dotierten Na<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub>/3NaH + Al und Na<sub>2</sub>LiAlH<sub>6</sub>/2NaH + LiH + Al-Systeme (Beispiele 1 und 3) bei 211 °C in Abb. 7 dargestellt. Wie die Abbildungen zeigen, konnten die KDI-Diagramme der erfindungsgemäßen Hydridsysteme sowohl in Richtung der H<sub>2</sub>-Desorption als auch der H<sub>2</sub>-Absorption ermittelt werden, was ihre Eignung zum Zwecke der reversiblen H<sub>2</sub>-Speicherung belegt und die in der zitierten Literatur (Text auf S. 3) angenommene Irreversibilität der thermischen Zersetzung von NaAlH<sub>4</sub> bzw. Na<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub> widerlegt.

Im KDI-Diagramm des NaAlH<sub>4</sub>/NaH + Al-Systems (Abb. 6) erkennt man zwei temperaturabhängige Druckplateaus, die der zweistufigen Dissoziation von NaAlH<sub>4</sub> (Gl. 4 und 5) entsprechen. Das KDI-Diagramm des Na<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub>/3NaH + Al-Systems (Abb. 7) zeigt dagegen nur ein Druckplateau, in Übereinstimmung mit der einstufigen reversiblen Dissoziation des Na<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub> (Gl. 7). Aus der Breite der Druckplateaus geht hervor, daß das Ti-dotierte NaAlH<sub>4</sub>/-NaH + Al-System (Abb. 6) über die erste Dissoziationsstufe eine maximal erreichbare H<sub>2</sub>-Speicherkapazität von 3.2 Gew.-% über die zweite von 1.7 Gew.-% und über die beiden Dissoziationsstufen von 4.9 Gew.-% H<sub>2</sub> verfügt. Bei den durchgeführten Zyklentests (Abb. 4 . Beispiel 3) werden über die beiden Dissoziationsstufen je nach Hydrierbedingung Speicherkapazitäten bis 4.1 Gew.-% H<sub>2</sub> erreicht. Das Tidotierte Na<sub>2</sub>AlH<sub>6</sub>/3NaH + Al-System (Abb. 7) verfügt über eine maximale

8

Speicherkapazität von 2.7 Gew.-% H<sub>2</sub>, in Zyklentests (Abb. 3, Beispiel 1) werden bis zu 2.3 Gew.-% H<sub>2</sub> erreicht. Das reversible NaAlH<sub>4</sub>/NaH + Al-System zeichnet sich demnach gegenüber dem Na<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub>/3NaH + Al-System durch eine wesentlich höhere reversible H<sub>2</sub>-Speicherkapazität aus. Demgegenüber steht der Nachteil, daß das System, wegen des hohen H<sub>2</sub>-Gleichgewichtsdruckes (Abb. 6), für die Beladung mit Wasserstoff (bei z. B. 170 °C) relativ hohen Wasserstoffdrucken (z. B. 130-150 bar) bedarf (Beispiel 4, Abb. 4). Für das Na<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub>/3NaH + Al-System ist dagegen charakteristisch, daß, wegen des relativ niedrigen H<sub>2</sub>-Gleichgewichtsdruckes (Abb. 7; 32-34 bar bei 211 °C), die Wasserstoffbeladung unter erheblich niedrigeren Wasserstoffdrucken (z. B. 40-60 bar bei 200 °C; Beispiel 1, Abb. 3) erfolgen kann.

Die Bedingungen für die Wasserstoffbe- und -entladung der erfindungsgemäßen Alkalimetallalanat-Systeme (z. B. Gl. 9 und 10) bei einer bestimmten Temperatur richten sich nach den thermodynamisch bedingten und experimentell bestimmbaren Wasserstoff-Gleichgewichtsdrucken (Abb. 6 und 7). Überschreitet der äußere H2-Druck den Wasserstoff-Gleichgewichtsdruck, so kommt es bei unbeladenem oder partiell beladenem Zustand des Systems zur H<sub>2</sub>-Absorption. Im umgekehrten Falle, der äußere H<sub>2</sub>-Druck geringer wenn als der Wasserstoff-Gleichgewichtsdruck ist, erfolgt bei beladenem oder partiell beladenem Zustand des Systems die H2-Desorption. Damit die Geschwindigkeit der H2-Absorption oder -Desorption einen endlichen Wert annehmen kann, darf die Temperatur bei der die H<sub>2</sub>- Be- oder -Entladung stattfindet nicht -100 °C unterschreiten. Zur Wasserstoffbeladung bei einer vorgegebenen Temperatur sind äußere H2-Drucke von 0.1 bis 100 bar oberhalb des Wasserstoff-Gleichgewichtsdruckes, bevorzugt jedoch von 2-3 bis 50 bar oberhalb des Wasserstoff-Gleichgewichtsdruckes zu benutzen. Zur Wasserstoffentladung sind äußere H2-Drucke von 0.1 bar unterhalb des Wasserstoff-Gleichgewichtsdruckes bis 0.1 bar, bevorzugt jedoch von 2-3 bar unterhalb des Wasserstoff-Gleichgewichtsdruckes bis ~1 bar anzuwenden.

Von besonderem Interesse ist das KDI-Diagramm des Ti-douerten Na<sub>2</sub>LiAlH<sub>6</sub>/2NaH + LiH + Al-System (Abb. 7, Beispiel 3), das bei 211 °C ebenfalls *nur ein* gut ausgeprägtes Druckplateau aufweist, das im Vergleich zu dem des Na<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub>/3NaH + Al-Systems um ca. 20 bar zu geringerem Druck verschoben ist. Das Vorliegen von nur einem von Na<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub> verschiedenem

Druckplateau im KDI-Diagramm von Na<sub>2</sub>LiAlH<sub>6</sub> belegt eindeutig. daß es sich hierbei um ein bisher unbekanntes, reversibles Metallhydrid-System mit einer maximalen H<sub>2</sub>-Speicherkapazität von 2.9 Gew.-% (praktisch erreichbar bis zu 2.7 Gew.-% H<sub>2</sub>) und nicht etwa um ein Gemisch von Na<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub> und Li<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub> handelt. Außerdem erkennt man anhand dieses Diagramms, daß durch partielle Substitution des Natriums in Na<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub> durch Lithium eine gezielte, "maßgeschneiderte" Änderung des reversiblen H<sub>2</sub>-Dissoziationsdruckes, d. h. der thermodynamischen Eigenschaften des vorliegenden Hydridsystems möglich ist. Solche gezielten Änderungen der thermodynamischen Parameter durch partiellen Austausch einer Metallkomponente waren bisher insbesondere bei dem reversiblen Metallhydrid-System LaNi<sub>5</sub>H<sub>6</sub>/LaNi<sub>5</sub> möglich. Sie sind u.a. dadurch von technischer Bedeutung, daß die Kombination von zwei oder mehreren solcher Metallhydride mit verschiedenen H<sub>2</sub>-Dissoziationsdrucken die Basis für das Funktionieren von Metallhydrid-Wärmepumpen (Sandrock 92, S. 234-237) darstellen.

Die KDI-Diagramme aller drei der untersuchten Systeme (Abb. 6 und 7) lassen außerdem zwei weitere, im Hinblick auf technische Anwendungen wichtige Merkmale dieser Systeme erkennen, nämlich die Abwesenheit der Hystereseeffekte (die  $H_2$ -Absorptionskurven stimmen mit denen der  $H_2$ -Desorption überein) und der nahezu horizontale Verlauf der  $H_2$ -Druckplateaus. Die Abwesenheit der Hystereseffekte bedeutet, daß bei Wasserstoffbe- und -entladung dieser Systeme keine imanenten Druck- und damit Energieverluste auftreten. Der horizontale Verlauf der  $H_2$ -Druckplateaus hat zur Folge, daß bei einer konstanten Temperatur im Hydridbett, die Wasserstoffbe- und -entladung mit einem konstanten Wasserstoffdruck im Gasraum ablaufen können.

Die Abhängigkeit des H<sub>2</sub>-Dissoziationsdrucks von der Temperatur der Ti-dotierten NaAlH<sub>4</sub>- und (Gl. 4) Na<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub>-Systeme (Gl. 7) wurde anhand der KDI-Diagramme bei 180 und 211 °C experimentell ermittelt (Beispiele 1 und 4). Aufgrund der H<sub>2</sub>-Dissoziationsdrucke ist die erste Dissoziationsstufe des Ti-dotierten NaAlH<sub>4</sub>-Systems zu den sog. Tieftemperatur-Hydridsystemen und die zweite zu den Mitteltemperatur-Hydridsystemen (Buchner, 1982, S. 26-29) zuzurechnen. Das zweistufige reversible Ti-dotierte Metallhydrid-System NaAlH<sub>4</sub>/NaH + Al (Gl. 6) besteht demnach aus einer Tieftemperatur- und einer Mitteltemperatur-Hydridstufe. Mit der vorliegenden Erfindung liegen erstmals reversible Tief- bzw.

Mitteltemperatur-Hydridsysteme auf Basis der Leichtmetalle Na, Li und Al vor. Ihre reversiblen H<sub>2</sub>-Kapazitäten sind theoretisch und praktisch höher als die der bisher bekannten Tief- und Mitteltemperaturhydride (vgl. S. 2).

Die erfindungsgemäßen reversiblen Alkalimetallalanate sind als Wasserstoffspeichersysteme für mobile oder stationäre Zwecke geeignet. Ihre technischen Vorteile im Vergleich zu Hochtemperaturhydriden, wie z. B. MgH2, liegen in der erheblich reduzierten Betriebstemperaturen (z. B. 150 statt ≥ 300 °C) Tieftemperaturhydriden Vergleich zu in den höheren Speicherkapazitäten und in den geschätzten niedrigeren Materialkosten. Wegen der realtiv geringen Reaktionsenthalpie der Alkalimetallalanate (s. oben) und ihren niedrigen Betriebstemperaturen ist bei ihrem Einsatz als H2-Speicher für z. B. Brennstoffzellen oder Verbrennungsmotoren davon - auszugehen, daß der Wasserstoffverbraucher genügend Abwärme auf einem für die Desorption des Wasserstoffs aus dem Alanat notwendigen Temperaturniveau liefern kann. So, z. B., liegt die Betriebstemperatur der Phosphorsäure-Brennstoffzelle, 160 °C, in diesem Temperaturbereich (vgl. J. Bentley et al. Proc. Intersoc. Energy Convers. Eng. Conf. 1994, 29th, 1103). Von Vorteil für den Antrieb von Brennstoffzellen ist außerdem die hohe Reinheit des aus dem Alanat desorbierten Wasserstoffs, wie insbesondere die Abwesenheit von Kohlenoxid.

Zur Erhöhung der Gesamtenergiedichte können Alkalimetallalanate als H<sub>2</sub>-Speicher auf verschiedene Weise mit Magnesiumhydridspeichern kombiniert werden. Außerdem können sie gegebenenfalls als H<sub>2</sub>-Zwischenspeicher bei der Hochtemperaturwärmespeicherung auf MgH<sub>2</sub>/Mg-Basis dienen (vgl. A. Ritter, VGB Kraftwerkstechnik (engl. Ed.) 1992, 72, 311).

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert, ohne jedoch auf sie beschränkt zu sein. Sämtliche Versuche mit luftempfindlichen Stoffen wurden in einer Schutzatmosphäre, z. B. Argon, durchgeführt. Es wurden luft- und wasserfreie Lösungsmittel verwendet.

Beispiel 1 (Na<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub> und mit β-TiCl<sub>3</sub> dotiertes Na<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub> als reversible H<sub>2</sub>-Speicher)

Na<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub> wurde nach der Methode von Zakharkin et al. (*Dokl. Akad. Nauk SSSR*, engl. ed. 1962, 145, 656) aus NaAlH<sub>4</sub> und NaH in Heptan dargestellt. Hierzu wurde käufliches NaAlH<sub>4</sub> durch Lösen in THF und Ausfällung mit Ether (Clasen, Angew, Chem. 1961, 73, 322) gereinigt. Nach dem Trocknen im Vakuum zeigte das erhaltene kristalline NaAlH<sub>4</sub> im IR-Spektrum (KBr) sehr breite Hydridbanden im Bereich um 720, 900 und 1670 cm<sup>-1</sup>; Banden von komplexiertem THF oder Ether sind im Spektrum nicht vorhanden. Elementaranalyse (berechnete Werte für NaAlH<sub>4</sub>): Na 42.71 (42.75), Al 49.46 (49.96), H 7.62 (7.47), C 0.28 (0.0) %. Die Alkoholyse von NaAlH<sub>4</sub> lieferte 99.3 % der berechneten Menge Wasserstoff.

16.57 g (0.31 mol) des gereinigten NaAlH<sub>4</sub> und 14.87 g (0.62 mol) NaH (Fluka) wurden in 120 ml n-Heptan suspendiert und die Suspension in einem Autoklaven bei einem H<sub>2</sub>-Druck von 140 bar und 162 °C (Innentemperatur) während 72 h intensiv gerührt. Na<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub> wurde durch Filtration vom Lösungsmittel abgetrennt, mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Erhalten wurden 30.90 g eines hellgrauen feinen Pulvers. Na<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub> wurde durch Röntgenpulveranalyse und IR-Spektrum (KBr: sehr breite Banden bei 500-1000 und um 1300 cm<sup>-1</sup>; die Bande bei ~ 1700 cm<sup>-1</sup>, s. oben, fehlt) identifiziert. Elementaranalyse von Na<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub> (berechnete Werte): Na 67.27 (67.62), Al 26.15 (26.45), H 5.84 (5.93), C 0.88 (0.0) %. Thermovolumetrische Analyse einer ~ 1 g Probe (4 °C/min bis 270 °C; Chem. Ing. Tech. 1983, 55. 156) ergab 96 % der für die Dissoziation zu 3NaH + Al (Gl. 7) berechneten Menge Wasserstoff.

Zur Dotierung mit Titan wurden 15.99 g (157 mmol) Na<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub> mit 0.48 g (3.1 mol) β-TiCl<sub>3</sub> vermischt und mit 30 ml Ether versetzt. Die gerührte Suspension nahm sofort eine tiefbraune Farbe an und es begann die H<sub>2</sub>-Entwicklung. Bis zur Beendigung der H<sub>2</sub>-Entwicklung (40 min) setzte die gerührte Suspension 110 ml (4.6 mmol) H<sub>2</sub> frei. Der Ether wurde im Vakuum eingedampft und der Rückstand im Vakuum getrocknet. Erhalten wurden 16.46 g des Ti-dotierten Na<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub> als braunes, luftempfindliches Pulver, das im IR-Spektrum mit Na<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub> (s. oben) übereinstimmte. Elementaranalyse (berechnete Werte): Na 65.92 (65.63), Al 24.75 (25.68), H 5.28 (5.76) Ti 1.28 (0.91), Cl 1.86 (2.02), C 0.74 (0.0) %. Thermovolumetrische Analysen (s. oben) bis 270 bzw. 500 °C ergaben 97 bzw. 98 % der

für die Dissoziation zu 3NaH + Al bzw. zu 3Na + Al berechneten Menge Wasserstoff. Die thermovolumetrische Kurve des Ti-dotierten Na<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub> zu 3NaH + Al ist um ca. 50 °C zu niedrigeren Temperaturen verschoben im Vergleich zu der des reinen Na<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub>.

Um die Eignung als reversible H<sub>2</sub>-Speicher zu testen, wurden jeweils 2.6 g Proben von reinem und von Ti-dotiertem Na<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub> unter gleichen Bedingungen einer Serie von Dehydrier-Rehydrierzyklen (Zyklentests) unterworfen. Die Zyklentests in diesem Beispiel wurden in sog. offenen System durchgeführt, d. h., daß bei jeder Hydrierung frischer Wasserstoff (technischer Wasserstoff 99.9 %) einem Wasserstoffdruckbehälter entnommen wurde und bei jeder Dehydrierung Wasserstoff gegen Normaldruck desorbiert wurde.

Dehydrierung: Die Probe wird mit 4 °C/min von Raumtemperatur auf 270 °C aufgeheizt und danach die Temperatur bis zum Ende der  $H_2$ -Entwicklung konstant gehalten; der zeitliche Verlauf der  $H_2$ -Entwicklung zusammen mit der Innentemperatur der Probe kann mit Hilfe einer automatischen Gasbürette (*Chem. Ing. Tech.* 1983) aufgezeichnet werden. Die Hydrierung wird während 5½ h bei 200 °C bei einem abnehmenden  $H_2$ -Druck im Autoklaven von 60 auf ~ 40 bar durchgeführt.

Die Abhängigkeit der Wasserstoffspeicherkapazität (gemessen anhand der bei der Dehydrierung abgegebenen Menge Wasserstoffs) von der Zyklenzahl des reinen und des Ti-dotierten Na<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub> zeigt die Abb. 3. Unter den angegebenen Bedingungen liegt der reversible H<sub>2</sub>-Gehalt des Ti-dotierten Na<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub>/3NaH + Al-Systems bei 2.1-2.5 Gew.-% (theoretischer H<sub>2</sub>-Gehalt 2.84 Gew.-%) und ist deutlich höher als der des undotierten Na<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub>. Außerdem zeigt das Ti-dotierte Na<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub> gegenüber dem reinen Na<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub> eine erheblich bessere Zyklusstabilität.

Beispiel 2 (reines und mit Ti(OBu)<sub>4</sub> dotiertes Na<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub> als reversible H<sub>2</sub>-Speicher; Geschwindigkeit der H<sub>2</sub>-Desorption in Abhängigkeit von der Temperatur; 100-Zyklentest)

9.58 g (94 mmol) Na<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub> (Beispiel 1) wurden in 30 ml Ether suspendiert und die Suspension unter Rühren (mit einer Spritze durch ein Septum) mit 0.64 ml (1.9 mmoi. 2 mol-%) Titan-tetra-n-butylat (Ti(OBu)<sub>4</sub>) versetzt. Die H<sub>2</sub>-

Entwicklung (vgl. Beispiel 1) betrug 93 ml (2.1 H<sub>2</sub>/Ti). Nach dem Eindampfen des Ethers im Vakuum verblieb 10.13 g des Ti-dotierten Na<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub>.

Zur Charakterisierung als reversible H<sub>2</sub>-Speicher, wurden von reinem und von Tidotiertem Na<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub> die Geschwindigkeiten der H<sub>2</sub>-Desorption bei Temperaturen von 140, 160, 180 und 200 °C gemessen. Hierzu wurden jeweils 1.75 g der in Glasgefäßen befindlichen Proben des Alanats in den auf die jeweilige Temperatur vorgeheizten Ofen gebracht und der zeitliche Ablauf der H<sub>2</sub>-Entwicklung mit Hilfe einer an das Glasgefäß angeschlossenen automatischen Glasbürette (*Chem. Ing. Techn.* 1983; s. Abb. 1) aufgezeichnet. Wie aus Abb. 1 ersichtlich, bewirkt die Ti-Dotierung eine dramatische Verbesserung der H<sub>2</sub>-Desorptionsfähigkeit des Na<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub>.

Eine weitere (7.41 g) Probe des mit 2 mol.-% Ti(OBu)<sub>4</sub> dotierten Na<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub> (s. oben) wurde in geschlossenem System einem 100-Zyklen dauernden Dehydrier-Rehydrier-Test unterzogen. Dabei befand sich die Probe (die vorher zu Tabletten von ca. 1.0 g/ml verpresst wurde) in einem 45 ml fassenden Autoklaven, der über eine Kapillare an ein 100 ml Druckgefäß angeschlossen wurde. Zu bestimmten Zeitabständen wurde der Autoklav abwechselnd für die Dehydrierung während 1½ h auf 230 °C aufgeheizt und für die Rehydrierung verschieden lange bei 170 °C gehalten. Die Variation des H<sub>2</sub>-Drucks im System im Bereich zwischen 30 und 42 bar, wurde mit Hilfe eines Druck-Spannung-Umsetzers zusammen mit der Temperatur des Autoklaven auf einem 2-Kanal-Schreiber aufgezeichnet. Anhand der Druckvariation im System konnte bei dem 100-Zyklentest für Hydrierzeiten von 1½ bzw. 4½ h die reversible H<sub>2</sub>-Kapazität der Probe von 1.64-1.83 bzw. 1.79-2.06 Gew.-% ermittelt werden.

### Beispiel 3 (mit β-TiCl<sub>3</sub> dotiertes Na<sub>2</sub>LiAlH<sub>6</sub> als reversibler H<sub>2</sub>-Speicher)

Na<sub>2</sub>LiAlH<sub>6</sub> wurde durch Umsetzung von NaAlH<sub>4</sub> mit NaH und LiH im Molverhältnis 1:1:1 in n-Heptan dargestellt. Aus 6.79 g (126 mmol) NaAlH<sub>4</sub>, 3.04 g (127 mmol) NaH und 0.97 g (122 mmol) LiH in 90 ml n-Heptan wurden, analog Beispiel 1, 11.08 g Na<sub>2</sub>LiAlH<sub>6</sub> als hellgraues. feines Pulver erhalten. Das IR-Spektrum des Na<sub>2</sub>LiAlH<sub>6</sub> stimmte mit dem des Na<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub> (Beispiel 1) überein (IR-spektroskopische Hinweise für NaH. LiH oder NaAlH<sub>4</sub> waren nicht vorhanden).

14

Elementaranalyse (berechnete Werte für  $Na_2LiAlH_6$ ): Na 53.98 (53.50), Al 29.87 (31.39), Li 7.88 (8.08), H 6.50 (7.04), C 1.56 (0.0) %. Thermovolumetrische Analyse (vgl. Beispiel 1) bis 500 °C ergab 98 % der für die Dissoziation zu 2Na + LiH + Al berechneten Menge Wasserstoff.

5.87 g (68 mmol) Na<sub>2</sub>LiAlH<sub>6</sub> wurden wie im Beispiel 1 beschrieben, mit 2 mol-% (1.4 mmol, 0.22 g) β-TiCl<sub>3</sub> in Ether dotiert. H<sub>2</sub>-Entwicklung bei der Dotierung: 2.1 mmol. Elementaranalyse der erhaltenen 6.03 g des Ti-dotierten Na<sub>2</sub>LiAlH<sub>6</sub> (berechnete Werte in Klammern): Na 51.06 (51.64), Al 30.17 30.30), Li 7.59 (7.80), H 5.96 (6.79), Ti 1.05 (1.08), Cl 2.46 (2.39), C 1.71 (0.0) %. Das KDI-Diagramm des Ti-dotierten Na<sub>2</sub>LiAlH<sub>6</sub> bei 211 °C ist in Abb. 7 dargestellt. Ti-dotiertes Na<sub>2</sub>LiAlH<sub>6</sub> wurde unter den gleichen Bedingungen wie im Beispiel 1, einem 28-Zyklen dauernden Test unterzogen. Wie die Abb. 9 zeigt, liegt der reversible H<sub>2</sub>-Gehalt dieses Systems zwischen 2.10 und 2.51 Gew.-%. Bei einer Hydrierdauer von 16 h kann die H<sub>2</sub>-Kapazität von bis zu 2.7 Gew.-% erreicht werden.

### Beispiel 4 (NaAlH<sub>4</sub> und mit β-TiCl<sub>3</sub> dotiertes NaAlH<sub>4</sub> als reversible H<sub>2</sub>-Speicher)

26.83 g (0.50 mol) des gereinigten NaAlH<sub>4</sub> (Beispiel 1) wurden wie im Beispiel 1 beschrieben mit 2 mol-% (10.2 mmol, 1.58 g) β-TiCl<sub>3</sub> in 150 ml Ether dotiert. Die H<sub>2</sub>-Entwicklung bei der Dotierung von 14.6 mmol läßt auf eine Reduzierung des Titans bis zur nullwertigen Stufe schließen. Elementaranalyse der erhaltenen 28.33 g des Ti-dotierten NaAlH<sub>4</sub> (berechnete Werte): Na 41.80 (40.27), Al 46.81 (47.26), H 6.95 (7.06), Ti 1.46 (1.68), Cl 2.79 (3.73), C 0.20 (0.0) %. Das IR-Spektrum des Ti-dotierten NaAlH<sub>4</sub> stimmt mit dem des reinen NaAlH<sub>4</sub> (Beispiel 1) überein. Thermovolumetrische Analysen (vgl. Beispiel 1: 4 °C/min) bis 200, 270 bzw. 500 °C ergaben 104. 96 bzw. 97 % der für die Dissoziation zu 1/3 Na<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub> + 2/3 Al (nachgewiesen durch IR- und Röntgenpulveranalyse), NaH + Al (Röntgenpulveranalyse) bzw. Na + Al berechneten Menge Wasserstoff. Die thermovolumetrische Kurve des Ti-dotierten NaAlH<sub>4</sub> bis 200 °C ist um 85 °C zu niedrigeren Temperaturen verschoben im Vergleich zu der des reinen NaAlH<sub>4</sub>.

Der Verlauf der Zyklentests, durchgeführt an Proben (2.4 g) des reinen und des Tidotierten NaAlH<sub>4</sub> unter verschiedenen Hydrierbedingungen (Dehydrierung durchgeführt wie im Beispiel 1) zeigt die Abb. 4. Das KDI-Diagramm des Tidotierten NaAlH<sub>4</sub> ist in Abb. 6 dargestellt.

Beispiel 5 (mit Ti(OBu)<sub>4</sub> dotiertes NaAlH<sub>4</sub> als reversibler H<sub>2</sub>-Speicher)

Die Dotierung von NaAlH<sub>4</sub> mit Ti(OBu)<sub>4</sub> in Ether wurde analog wie im Beispiel 2 durchgeführt. Ansatz: 10.96 g (203 mmol) des gereinigten NaAlH<sub>4</sub> (Beispiel 1), 25 ml Ether, 1.39 ml (Ti(OBu)<sub>4</sub> (2 mol-%). Wasserstoffentwicklung: 205 ml (2.1 H<sub>2</sub>/Ti). Nach dem Trocknen im Vakuum wurden 12.40 g des Ti-dotierten NaAlH<sub>4</sub> erhalten. Die Bestimmung der Geschwindigkeit der H<sub>2</sub>-Desorption an Proben (1.35 g) des Ti-dotierten und des undotierten NaAlH<sub>4</sub> bei verschiedenen Temperaturen wurde wie im Beispiel 2 durchgeführt. Die Meßergebnisse (Abb. 2) zeigen u. a., daß das Ti-dotierte NaAlH<sub>4</sub> bereits bei 160 °C innerhalb von wenigen Stunden 4.5 Gew.-% H<sub>2</sub> liefert.

Eine weitere Probe des gereinigten NaAlH<sub>4</sub> (2.42 g, 44.8 mmol) wurde wie im Beispiel 2 beschrieben mit 2 mol-% (Ti(OBu)<sub>4</sub> dotiert, wobei Pentan (10 ml) anstelle von Ether als Lösungsmittel verwendet wurde. Nach einstündigem Rühren des Ansatzes bei Raumtemperatur wurde eine Gasentwicklung von 42 ml festgestellt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels und Trocknen des Rückstandes im Vakuum verblieben 2.61 g des Ti-dotierten NaAlH<sub>4</sub> in Form eines braunen Pulvers. Dieses lieferte bei der Thermolyse (bis 270 °C, vgl. Beispiel 1) 1.56 l H<sub>2</sub> (20 °C/1 bar) entsprechend 5.0 Gew.-% H<sub>2</sub>. Den Verlauf der Rehydrierung des so erhaltenen Feststoffes bei 170 °C/152 bar H<sub>2</sub> (Anfangsdruck) im Vergleich zur Rehydrierung der entsprechend thermolysierten Proben des mit 2 mol-% β-TiCl<sub>3</sub> dotierten und des undotierten NaAlH<sub>4</sub> (Beispiel 4), zeigt die Abb. 5. Nach 15 h unter den angegebenen Bedingungen erreicht die mit Ti(OBu)<sub>4</sub>-dotierte Probe einen Rehydriergrad von 78 % (3.9 Gew.-% H<sub>2</sub>). Die entsprechenden Werte für die mit β-TiCl<sub>3</sub>-dotierte bzw. undotierte Probe betragen 78 % (3.9) bzw. 15 % (0.8 %).

WO 97/03919 PCT/EP96/03076

Beispiel 6 (mit Ti(OBu)<sub>4</sub> dotiertes NaAlH<sub>4</sub> als reversibler H<sub>2</sub>-Speicher; Dotierung ohne Lösungsmittel)

2.34 g (43.3 mmol) des gereinigten NaAlH<sub>4</sub> (Beispiel 1) wurden in fester Form mit einem Magnetrührkern aufgewirbelt und mit einer Spritze durch ein Septum mit 0.30 ml (0.88 mmol) Titantetrabutylat versetzt. Das anfänglich weiße Natriumalanat färbte sich hierdurch hellbraun und es kam innerhalb von 40 min zu einer Wasserstoffentwicklung von 24 ml (= 2.3 H/Ti). 2.49 g dieses Materials wurden daraufhin als reversibler Wasserstoffspeicher eingesetzt. Die Thermolyse bis 270 °C (vgl. Beispiel 1) lieferte 1.46 H<sub>2</sub> (20 °C/1 bar) entsprechend 4.9 Gew.-%. Der Rückstand wurde in 15 h bei 170 °C zwischen 143 und 120 bar rehydriert und einer erneuten Thermolyse - wie oben - unterzogen. Der reversible H<sub>2</sub>-Gehalt betrug 3.6 Gew.-%, entsprechend einem Rehydriergrad von 74%.

### Beispiele 7-25

Jeweils 1.3 g des gereinigten NaAlH<sub>4</sub> (Beispiel 1) wurden in 20 ml Ether suspendiert und die gerührte Suspension mit 5 mol-% (bezogen auf NaAlH<sub>4</sub>) der jeweiligen Metallverbindung versetzt. Nach 20-60 min (Beendigung der H<sub>2</sub>-Entwicklung) wurde das Lösungsmittel abgedampft und die Rückstände im Vakuum getrocknet. Diese wurden der im Beispiel 1 beschriebenen Thermolyse bis 270 °C unterworfen und die dabei entwickelten H<sub>2</sub>-Volumina (Tabelle 1, Spalte "1. Thermolyse") ermittelt. Die Feststoffe wurden anschließend in einem Autoklaven während 24 h bei 120 °C und 150 (Anfangsdruck) bis minimal 130 bar H<sub>2</sub>-Druck hydriert und darauf erneut bis 270 °C thermolysiert. Das Verhältnis der H<sub>2</sub>-Volumina der 2. zu der. der 1. Thermolyse (in %) ergeben die in Tabelle 1 angegebenen Rehydrierungsgrade.

Beispiel 26 (mit Ti(OBu)<sub>4</sub> und LaNi<sub>5</sub> dotiertes NaAlH<sub>4</sub> als reversible H<sub>2</sub>-Speicher) Eine Probe des gereinigten (vgl. Beispiel 1) NaAlH<sub>4</sub> (1.87 g, 34.6 mmol) wurde in fester Form mit 380 mg (17 Gew.-%) LaNi<sub>5</sub>-Pulver (Alfa, 99.5%) verrührt und darauf wie im Beispiel 2 beschrieben mit 2 mol % Ti(OBu)<sub>4</sub> in 20 ml Ether dotiert. Wasserstoffentwicklung: 34.6 ml (2.1 H<sub>2</sub>/Ti). Nach dem Abdampfen des Ethers und Trocknen im Vakuum, wurden 2.48 g des mit LaNi<sub>5</sub> und Ti(OBu)<sub>4</sub> dotierten

NaAlH<sub>4</sub> erhalten. Die Thermolyse bis 270 °C (wie in Beispiel 1) lieferte 4.1 Gew.-% H<sub>2</sub>. Nach der Hydrierung der dehydrierten Probe (120 °C/110-90 bar H<sub>2</sub>/24 h) wurde bei der erneuten Thermolyse bis 270 °C ein H<sub>2</sub>-Gehalt von 3.1 Gew.-% festgestellt, entsprechend einem Rehydriergrad von 76 %. Im Vergleich dazu zeigte eine nur mit Ti(OBu)<sub>4</sub> dotierte Probe von NaAlH<sub>4</sub> (Beispiel 5) unter den gleichen Bedingungen einen Rehydriergrad von nur 60 %.

Tabelle 1. Rehydriergrade<sup>a)</sup> des dehydrierten NaAlH<sub>4</sub> in Abhängigkeit vom Dotierungsmittel

Rehydrier- grad [%]	42	48	22	54	. 59	89	63	. 46	48	
2. Thermo- lyse <sup>c)</sup> [Gew% H <sub>2</sub> ]	1.91	2.20	2.62	2.47	2.64	3.10	2.77	2.13	2.24	
1. Thermo- lyse <sup>c)</sup> [Gew% H <sub>2</sub> ]	4.59	4.59	4.56	4.53	4.51	4.54	4.45	4.65	4.69	
Dotlerungs- mittel <sup>b)</sup>	NbCl3	YCI3	LaCl <sub>3</sub>	CeCl <sub>3</sub>	PrCl <sub>3</sub>	NdCl3	SmCl <sub>3</sub>	FeCl <sub>2</sub>	NICI <sub>2</sub> ·1.5THF	
Bei- spiel No.	17	<del>2</del>	19	20	21	22	23	24	25	
Rehydrier- grad [%]	10	63	62	61	61	52	55	99	55	47
2. Thermo- lyse <sup>c)</sup> [Gew% H <sub>2</sub> ]	0.55	2.85	2.96	3.07	2.60	2:34	2.59	2.89	2.65	2.11
1. Thermo- lyse <sup>c)</sup> [Gew% H <sub>2</sub> ]	5.52	4.51	4.75	5.00	4.23	4,48	4.71	4.40	4.81	4.47
Dotierungs- mittel <sup>b)</sup>	1	TICI4	β·TICI <sub>3</sub>	HTICI-0.5THF	Ti(OBu)4	Cp <sub>2</sub> TiCl <sub>2</sub>	ZrCl4	Cp <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	VCl3	CP <sub>2</sub> VCl <sub>2</sub>
Bei- spiel No.	7	æ	6	0	=	12	<u>6</u>	14	15	9.

a) Hydrierbedingungen: 120 °C/150-130 bar Hz/24 h.- b) Jeweils 5 mol % bezogen auf NaAlH4.- c) Von Raumtemperatur bis 270 °C mit 4 °C/min; danach 270 °C bis zur Beendigung der H2-Entwicklung.

- 19 -

#### ANSPRÜCHE

 Verfahren zur reversiblen Speicherung von Wasserstoff, dadurch gekennzeichnet, daß als reversible Wasserstoff-Speichermaterialien die komplexen Alkalimetall-Aluminiumhydride (Alkalimetallalanate) der allgemeinen Formel 1 verwendet werden.

$$M_{p(1-x)}^{1}M_{px}^{2}AlH_{3+p}$$
 (1)  
 $M^{1}$  =Na, K;  $M^{2}$  = Li, K  
 $0 \le x \le \sim 0.8$ ;  $1 \le p \le 3^{-}$ 

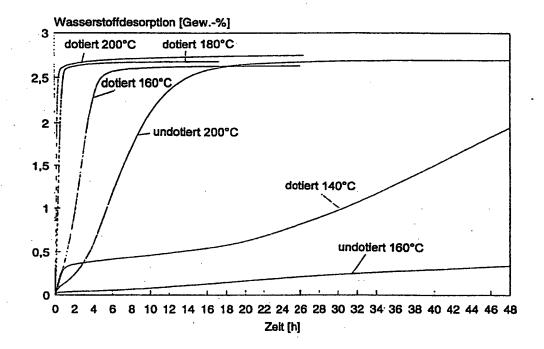
- Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß zur Verbesserung ihrer Wasserstoff-Speichereigenschaften die reversiblen Wasserstoff-Ent- und -Beladungsreaktionen (Wasserstoff-Desorption bzw. -Absorption) der Alkalimetallalanate 1 katalysiert werden.
- 3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß zur Katalyse der Wasserstoff-Desorption bzw. -Absorption, die Alkalimetallalanate 1, durch Umsetzung bzw. durch mechanisches Verrühren mit Verbindungen der Übergangsmetalle der dritten bis fünften Gruppe des Periodensystems sowie Verbindungen des Eisens, des Nickels und der Seltenerdmetalle oder ihren Kombinationen dotiert werden.
- Verfahren nach Anspruch 1-3, dadurch gekennzeichnet, daß zur Dotierung bevorzugt Alkoholate, Halogenide, Hydride sowie metallorganische und intermetallische Verbindungen der genannten Metalle oder ihre Kombinationen verwendet werden.
- 5. Verfahren nach Anspruch 1-4, dadurch gekennzeichnet, daß die Dotierung in einem organischen Lösungsmittel durchgeführt wird.

- Verfahren nach Anspruch 1-4, dadurch gekennzeichnet, daß die Dotierung in Abwesenheit von Lösungsmitteln durchgeführt wird.
- 7. Verfahren nach Anspruch 1-6, dadurch gekennzeichnet, daß die Dotierungsmittel in Mengen von 0.2 bis 10 mol% bezogen auf Alkalimetallalanate, bevorzugt in Mengen von 1 bis 5 mol-% bezogen auf 1, eingesetzt werden.
- 8. Verfahren nach Anspruch 1-7, dadurch gekennzeichnet, daß die Wasserstoffbe- bzw. -entladung bei Temperaturen von >100 bis 300 °C stattfindet.
- 9. Verfahren nach Anspruch 1-8, dadurch gekennzeichnet, daß die Wasserstoffbeladung bei H<sub>2</sub>-Drücken von 0.1 bis 100 bar oberhalb des Wasserstoff-Gleichgewichtsdruckes bei der vorgegebenen Temperatur, bevorzugt bei 2-3 bis 50 bar oberhalb des Wasserstoff-Gleichgewichtsdruckes, durchgeführt wird.
- 10. Verfahren nach Anspruch 1-8, dadurch gekennzeichnet, daß die Wasserstoffentladung bei H<sub>2</sub>-Drücken von 0.1 bar unterhalb des Wasserstoff-Gleichgewichtsdruckes bis 0.1 bar, bevorzugt bei 2-3 bar unterhalb des Wasserstoff-Gleichge wichtsdruckes bis -1 bar, durchgeführt wird.
- 11. Na<sub>2</sub>LiAlH<sub>6</sub>.
- Na<sub>2</sub>LiAlH<sub>6</sub> dotiert mit Verbindungen der Übergangsmetalle der
   bis 5. Gruppe des Periodensystems sowie Verbindungen des Eisens, des Nickels und der Seltenerdmetalle oder ihre Kombinationen.
- 13. Verwendung von  $Na_2LiAlH_6$  oder  $Na_2LiAlH_6$  dotiert mit Verbindungen der Übergangsmetalle der 3. bis 5. Gruppe des Periodensystems sowie Verbindungen des Eisens, des Nickels

und der Seltenerdmetalle oder ihren Kombinationen als reversible Wasserstoffspeicher.

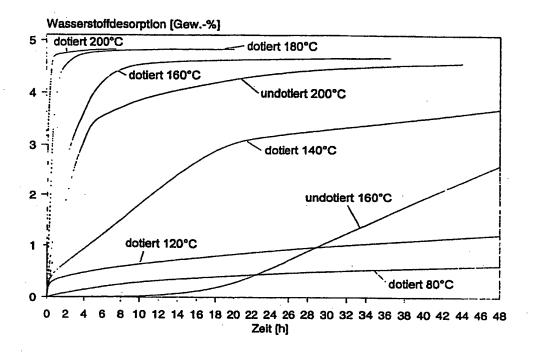
- 14. Verwendung von  $NaAlH_4$  oder  $NaAlH_4$  dotiert mit Verbindungen der Übergangsmetalle der 3. bis 5. Gruppe des Periodensystems sowie Verbindungen des Eisens, des Nickels und der Seltenerdmetalle oder ihren Kombinationen als reversible Wasserstoffspeicher.
- 15. Verwendung von Na<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub> oder Na<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub> dotiert mit Verbindungen der Übergangsmetalle der 3. bis 5. Gruppe des Periodensystems sowie Verbindungen des Eisens, des Nickels und der Seltenerdmetalle oder ihren Kombinationen als reversible Wasserstoffspeicher.
- NaAlH<sub>4</sub> dotiert mit Verbindungen der Übergangsmetalle der
   bis 5. Gruppe des Periodensystems sowie Verbindungen des Eisens, des Nickels und der Seltenerdmetalle oder ihren Kombinationen.
- Na<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub> dotiert mit Verbindungen der Übergangsmetalle der
   bis 5. Gruppe des Periodensystems sowie Verbindungen des Eisens, des Nickels und der Seltenerdmetalle oder ihren Kombinationen.

# Na<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub> H2-Desorption bei Normaldruck



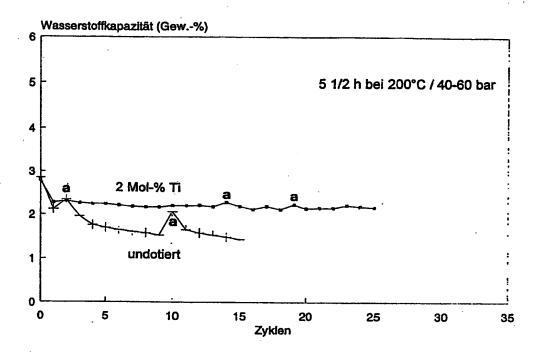
Ausgangsmaterial (unzyklisiert) Dotierungsmittel: 2 Mol-% Ti(OBu)<sub>4</sub>

# NaAlH<sub>4</sub> H2-Desorption bei Normaldruck



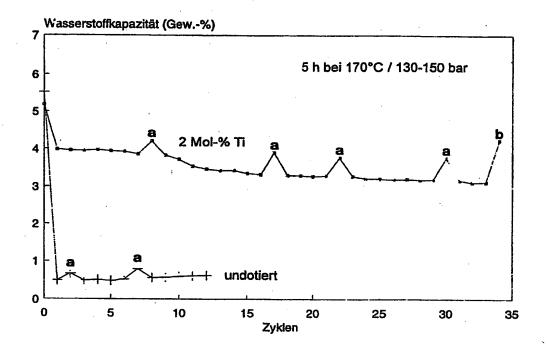
Ausgangsmaterial (unzyklisiert)
Dotierungsmittel: 2 Mol-% Ti(OBu)4

# Zyklisierungsstabilität Na<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub>



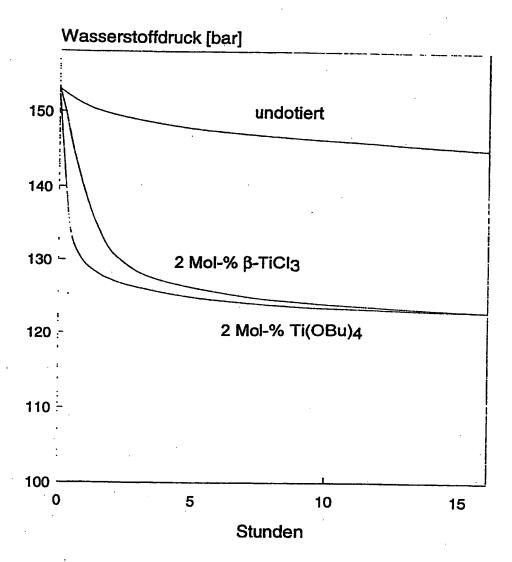
a) Hydrierdauer: 16 h

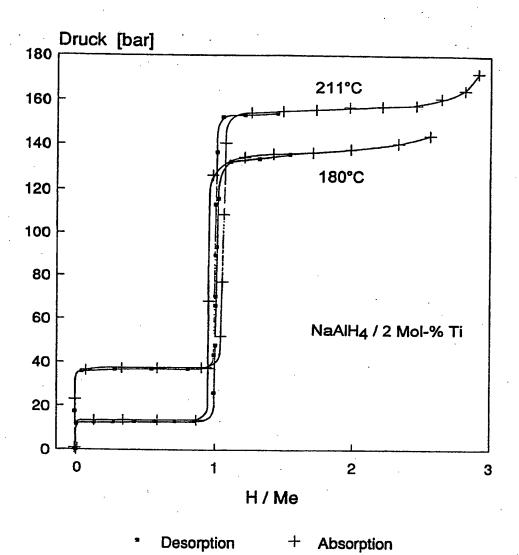
# Zyklisierungsstabilität NaAlH4

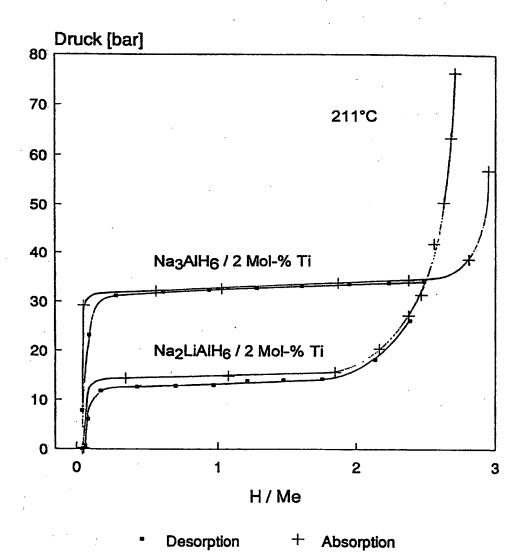


a) Hydrierdauer: 21 h b) Hydrierdauer: 100 h

# Wasserstoffbeladung von dehydriertem Natriumalanat bei 170°C







**ERSATZBLATT (REGEL 26)** 

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern 1al Application No
PCT/EP 96/03076

			PUI/EP 90	0/030/0				
A. CLASSI IPC 6	FICATION OF SUBJECT MATTER C01B3/00							
According t	According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC							
B. FIELDS	SEARCHED							
Minimum d IPC 6	cocumentation searched (classification system followed by classificat $C01B$	ion symbols)						
Documentat	tion searched other than minimum documentation to the extent that	such documents are inc	luded in the fields s	carched				
Electronic d	lata base consulted during the international search (name of data bas	se and, where practical,	search terms used)					
C. DOCUM	IENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT							
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the re	elevant passages		Relevant to claim No.				
х	DE,A,19 09 732 (GROSSE , ARISTID 19 February 1970 see page 7, line 7 - page 10, lin	1						
A	US,A,3 931 395 (BECKERT WERNER F January 1976 see claims 1,6	1						
A	US,A,3 313 598 (MARTIN E. GLUCKST April 1967 see claim 1	. 1						
Furt	her documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family	members are listed	in annex.				
*Special categories of cited documents:  To later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention								
"E" earlier filing o "L" docume which citation	claimed invention t be considered to ocument is taken alone claimed invention							
"O" docum other i "P" docum	iventive step when the fore other such docu- sus to a person skilled t family							
	actual completion of the international search	& document member  Date of mailing of	the international se					
1								
Name and s	mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk	Authorized officer						

Form PCT/ISA/210 (recond sheet) (July 1992)



information on patent family members

Interr 1al Application No
. PCT/EP 96/03076

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-A-1909732	19-02-70	FR-A- 2011	1354 27-02-70
US-A-3931395	06-01-76	US-A- 3862	2052 21-01-75
US-A-3313598	11-04-67	NONE	) <del></del>



Interr sales Aktenzeichen
PCT/EP 96/03076

		· P	CI/EP 90	703070		
A. KLASSI IPK 6	IFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES C01B3/00	<u> </u>	-			
Nach der In	ternationalen Patentidassifikation (IPK) oder nach der nationalen KI	lassifikation und der IPK				
	RCHIERTE GEBIETE					
Recherchier IPK 6	ter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymb ${\tt C01B}$	ole )				
Recherchier	te aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, so	oweit diese unter die recher	chierten Gebiete	fallen		
Während de	er internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (N	lame der Datenbank und e	vd. verwendete	Suchbegriffe)		
C. ALS W	ESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN					
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angab	ne der in Betracht kommend	den Teile	Betr. Anspruch Nr.		
X	DE,A,19 09 732 (GROSSE , ARISTID 19.Februar 1970 siehe Seite 7, Zeile 7 - Seite 10	1				
A	US,A,3 931 395 (BECKERT WERNER F 6.Januar 1976 siehe Ansprüche 1,6	1				
A	US,A,3 313 598 (MARTIN E. GLUCKST 11.April 1967 siehe Anspruch 1	rein)		. 1		
Weir	tere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu sehmen	X Siehe Anhang Pat	entfamilie			
'A' Veröff aber n 'E' älteres	E Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : fentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, nicht als besonders bedeutsam anzusschen ist  Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen iddedatum veröffentlicht worden ist	oder dem Prioritätsdat Anmeldung nicht kolli Erfindung zugrundelie Theorie angegeben ist	um veröffentlich diert, sondern n genden Prinzips	n internationalen Anmeldedatum nt worden ist und mit der ur zum Verständnis des der oder der ihr zugrundeliegenden		
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er- scheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdamm einer erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden "V" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindum						
soll or ausge "O" Veröff eine E "P" Veröff	der die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie	kann nicht als auf erfin werden, wenn die Vert	nderischer Tätig öffentlichung mi ser Kategorie iz sinen Fachmann	keit beruhend betrachtet t einer oder mehreren anderen a Verbindung gebracht wird und naheliegend ist		
Datum des	Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des inte	ernationalen Re	cherchenberichts		
1	7.0ktober 1996	19.11.96		<del></del> -		
Name und	Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk	Bevollmächtigter Bedi	ensteter			
	Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Clement,	J-P	•		



Angaben zu Veröffentlichun $_{\mathbf{S}^{\mathrm{cll}}}$ , die zur selben Patentfamilie gehören

Interr nales Aktenzeichen
PCT/EP 96/03076

Im Recherchenbericht Ingeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied Patentí	(er) der amilie	Datum der Veröffentlichung
DE-A-1909732	19-02-70	FR-A-	2011354	27-02-70
US-A-3931395	06-91-76	US-A-	3862052	21-01-75
US-A-3313598	11-04-67	KEINE		

Formblatt PCT/ISA/210 (Anhang Patentfamilie)(Juli 1992)

### (19)日本国特許庁(JP)

# (12) 公表特許公報(A)

### (11)特許出願公表番号

# 特表平11-510133

(43)公表日 平成11年(1999)9月7日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	FΙ	·
C01B 6/24		C01B 6/24	
В01Ј 20/08		B 0 1 J 20/08	С
C 0 1 B 3/00		C 0 1 B 3/00	Α
6/00		6/00	A
		審査請求 未請求	予備審查請求 有 (全 30 頁)
(21) 出願番号	特願平9-506267	(71)出願人 シュー	·ゥディエンゲゼルシャフト・コー
(86) (22)出願日	平成8年(1996)7月12日	レ・ヨ	ミット・ペシュレンクテル・ハフツン
(85)翻訳文提出日	平成10年(1998) 1 月19日	J	•
(86)国際出願番号	PCT/EP96/03076	ドイツ	ノ連邦共和国デーー45470ミュールハ
(87)国際公開番号	WO97/03919	イム、	カイザーービルヘルムープラッツ 1
(87)国際公開日	平成9年(1997)2月6日	番	
(31)優先權主張番号	19526434.7	(72)発明者 ボクタ	<b>プノピック,ポリスラフ</b>
(32)優先日	1995年7月19日	ドイン	ソ連邦共和国デーー45470ミュールハ
(33)優先権主張国	ドイツ (DE)	14.	カイザー-ピルヘルム-プラッツ 1
(81)指定国	EP(AT, BE, CH, DE,	番	
DK, ES, FI,	FR, GB, GR, IE, IT, L	(74)代理人 弁理	上青山葆(外1名)
U, MC, NL, P'	r, SE), CA, JP, US		
e.			最終頁に続く

### (54) 【発明の名称】 可逆的な水素貯蔵のための方法

### (57)【要約】

本発明の可逆的な水素貯蔵方法は、一般式(1):

 $M^{1}_{p,\{1-z\}}M^{2}_{p,z}AlH_{2+p}$  (1) [式中、 $M^{1}=Na$ 、K;  $M^{2}=Li$ 、K;  $0 \le x \le \sim 0$ . 8;  $1 \le p \le 3$ ]で示される複合アルカリ金属アルミニウム水素化物(アルカリ金属アラナート)を可逆的な水素 貯蔵材料として用いることを特徴とする。

### 【特許請求の範囲】

1. 可逆的な水素貯蔵のための方法であって、以下の一般式(1):

 $M_{p(1-x)}^{1}M_{px}^{2}A l H_{3+p}$  (1)

[式中、 $M^1$ =Na、K;  $M^2$ =Li、K;  $0 \le x \le \sim 0.8$ ;  $1 \le p \le 3$ ] で示される複合アルカリ金属アルミニウム水素化物(アルカリ金属アラナート)を可逆的な水素貯蔵材料として用いることを特徴とする方法。

- 2. アルカリ金属アラナート(1)の可逆的な水素充填および水素脱充填反応(水素脱着および水素吸収)を、水素貯蔵特性を改善するために触媒させることを特徴とする請求項1に記載の方法。
- 3. 水素脱着および水素吸収を触媒させるために、アルカリ金属アラナート(1)を、周期表のIII~V族の遷移金属の化合物ならびに鉄、ニッケルおよび希土類金属の化合物またはその組合せ物と反応させるかまたは機械的に攪拌することによってドープ処理することを特徴とする請求項1または2に記載の方法。
- 4. 列挙した金属のアルコラート、ハロゲン化物、水素化物および有機金属および金属間化合物またはその組合せ物を好ましくはドープ処理のために用いることを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載の方法。
- 5. 有機溶媒中でドープ処理を行うことを特徴とする請求項1~4のいずれか に記載の方法。
- 6. 無溶媒下にドープ処理を行うことを特徴とする請求項1~4のいずれかに 記載の方法。
- 7. ドープ物質を、アルカリ金属アラナート(1)を基準に0.2~10モル% の量で、好ましくは(1)を基準に1~5モル%の量で用いることを特徴とする請求項1~6のいずれかに記載の方法。
- 8. 水素充填および水素脱充填を、〉100~300℃の温度で行うことを特徴とする請求項1~7のいずれかに記載の方法。
- 9. ある温度で水素平衡圧よりも0.1~100バール高いH2圧力で、好ましくは水素平衡圧よりも2~50バール高いH2圧力で水素充填を行うことを特徴

とする請求項1~8のいずれかに記載の方法。

- 10. 水素平衡圧より0.1バール低い圧力 $\sim 0.1$ バールの $H_2$ 圧力で、好ましくは水素平衡圧より $2\sim 3$ バール低い圧力 $\sim 1$ バールの $H_2$ 圧力で水素脱充填を行うことを特徴とする請求項 $1\sim 8$ のいずれかに記載の方法。
  - 11. Na2LiAlH6.
- 12. 周期表のIII〜V族の遷移金属の化合物ならびに鉄、ニッケルおよび希土 類金属の化合物またはその組合せ物でドープ処理された Na<sub>2</sub>LiA1H<sub>6</sub>。
- 13. Na<sub>2</sub>LiAlH<sub>6</sub>または周期表のIII~V族の遷移金属の化合物ならびに鉄、 ニッケルおよび希土類金属の化合物またはその組合せ物でドープ処理されたNa<sub>2</sub> LiAlH<sub>6</sub>の、可逆的な水素貯蔵材料としての使用。
- 14. NaAlH4または周期表のIII~V族の遷移金属の化合物ならびに鉄、ニッケルおよび希土類金属の化合物またはその組合せ物でドープ処理されたNaAlH4の、可逆的な水素貯蔵材料としての使用。
- 15. Na<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub>または周期表のIII~V族の遷移金属の化合物ならびに鉄、ニッケルおよび希土類金属の化合物またはその組合せ物でドープ処理されたNa<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub>の、可逆的な水素貯蔵材料としての使用。
- 16. 周期表のIII~V族の遷移金属の化合物ならびに鉄、ニッケルおよび希土 類金属の化合物またはその組合せ物でドープ処理されたNaA1H4。
- 17. 周期表のIII~V族の遷移金属の化合物ならびに鉄、ニッケルおよび希土 類金属の化合物またはその組合せ物でドープ処理されたNa3A1H6。

## 【発明の詳細な説明】

#### 可逆的な水素貯蔵のための方法

本発明は、複合アルカリ金属アルミニウム水素化物(アルカリ金属アラナート) の形態での、可逆的な水素貯蔵のための方法に関する。

現在、当分野で使用されている水素貯蔵のための方法は、加圧タンクにおいて 圧縮ガスとして、ガス貯蔵器において常圧で、および、低温(<20K)で液体水 素として貯蔵される方法が多い。

より最近になって、特に水素を燃料(可燃性)として使用するために開発された水素貯蔵(H2貯蔵)のための方法は、金属水素化物の可逆的な熱解離に基づいている[MHn、式1;ブッフナー(H. Buchner)、「金属水素化物におけるエネルギー貯蔵」、シュプリンガーーフェルラーク(Springer-Verlag)、1982;ザンドロック(G. Sandrock)ら、「金属間化合物IIにおける水素」中、197頁、シュラープバック(L. Schlapbach)編、シュプリンガーーフェルラーク、1992]。静的または動的使用のためのH2貯蔵に加えて、可逆的な金属水素化物/金属の系(式1)を、多数の他の潜在的または既に実現している応用分野、例えば水素の分離、精製および圧縮、熱貯蔵、熱変換および冷却(熱ポンプ)のために、および電池用電極として、技術的に使用することができる。

 $MH_n + M \longrightarrow M + n/2 H_2$  1

[式中、Mは金属、金属合金、金属間化合物である]

金属水素化物の形態での可逆的なH2貯蔵は、通常の貯蔵方法を越えるいくつかの利点を有している。圧縮H2ガスに比べて、金属水素化物は、達成しうる体積貯蔵密度の点で相当に有利である。さらに金属水素化物は、安全性の点で、その水素解離圧力が同一濃度の加圧水素と比較して10の累乗で低いという利点を有する。水素化物容器で達成しうるH2体積密度は、高価であり扱いにくい低温技術の使用を必要とすることなく、液体水素容器の体積密度に達する。後者の欠点は、特に、液体水素のエネルギー1単位の回収に2.5~5倍の一次エネルギ

液体水素と比較したときの、H2貯蔵材料として現在既知の可逆性金属水素化

一の経費が必要になるということからわかる。

物の主な欠点は、貯蔵材料の重量あたりの比較的低い貯蔵密度(金属水素化物中の $H_2$ の重量%で表す)である。水素化マグネシウム( $M_gH_2$ 、7.6 重量%の $H_2$ ) およびマグネシウム合金の水素化物( $M_{g2}NiH_4$ 、3.7 重量%の $H_2$ )は、この点では液体水素と技術的に競合することができるが、これは、水素化物からの水素の脱着のために300℃を越える十分な熱が使える場合に限られる。

現在既知であるいわゆる低および中温度の水素化物(ブッフナー、1982、26-29頁)の最も重大な欠点は、 $H_2$ 貯蔵に使用する金属間化合物および合金のコストが高いこと、その一方で、これらの $H_2$ 貯蔵能力が $M_gH_2$ の能力よりも $4\sim5$ の因子で低いことである( $LaNi_5$ 、1.4重量%の $H_2$ ; TiFe、1.9重量%の $H_2$ )。この観点から、現在既知のものよりも高い $H_2$ 貯蔵能力を有する新規な可逆性の低および/または中温度の金属水素化物を開発することが非常に望まれており、技術的に必要とされている[ザンドロック、1992、220頁; Z0 (Z1 (Z2 ) (Z3 ) (Z3 ) (Z4 ) (Z4 ) (Z5 ) (Z6 ) (Z6 ) (Z7 ) (Z8 ) (Z9 ) (Z9 ) (Z9 ) (Z1 ) (Z9 ) (Z1 ) (Z1 ) (Z1 ) (Z2 ) (Z3 ) (Z4 ) (Z5 ) (Z6 ) (Z6 ) (Z7 ) (Z8 ) (Z9 ) (Z1 ) (Z1 ) (Z3 ) (Z4 ) (Z5 ) (Z5 ) (Z6 ) (Z7 ) (Z8 ) (Z9 ) (Z1 ) (Z2 ) (Z1 ) (Z1 ) (Z2 ) (Z2 ) (Z3 ) (Z3 ) (Z3 ) (Z4 ) (Z3 ) (Z4 ) (Z3 ) (Z4 ) (Z4 ) (Z3 ) (Z4 ) (Z4 ) (Z3 ) (Z4 )

ここに驚くべきことに、以下の一般式(1)で示される複合ナトリウムおよびカリウムアラナートならびに混合ナトリウムーリチウム、ナトリウムーカリウムおよびカリウムーリチウムアラナートが、ある種の条件下で可逆的なH2貯蔵材料として適していることを見い出した。さらに、可逆的なH2貯蔵材料としての化合物1の性質を、本発明に従って他の金属、中間金属およびその水素化物でドープ処理することによって、さらに大きく改善しうることを見い出した。

$$M^{1}_{p(1-x)}M^{2}_{px}A l H_{3+p}$$
 (1)

[式中、 $M^1$ =Na、K;  $M^2$ =Li、K;  $0 \le x \le \sim 0.8$ ;  $1 \le p \le 3$ ] ナトリウムアラナートNaAlH4は、工業的スケールで製造されている。Na3 AlH6は、水素の存在化にNaAlH4およびNaHから製造することができる(式2)[ザクハルキン(L. Zakharkin)、ガブリレンコ(V. Gavrilenko)、Dokl. Akad. Nauk SSSR、1962、145、793、Engl. Vol. 145、656]。

$$NaAlH_4 + 2NaH \longrightarrow Na_3AlH_6$$
 (2)

これまで知られていなかった混合アラナートNa<sub>2</sub>LiAlH<sub>6</sub>は、式3に従って 水素圧下で合成した。

$$NaAlH_4 + NaH + LiH \longrightarrow Na_2LiAlH_6$$
 (3)

文献[アシュバイ(E. Ashby)、コベッツ(P. Kobetz)、Inorg. Chem. 1 966、5、1615;ダイモバ(T. Dymova)ら、Dokl. Akad. Nauk SS SR 1975、224、591、Engl. 556]から、固体のNaAlH4の熱解離は、2段階で起こることが知られている。即ち、第1段階で、NaAlH4がNa3AlH6と金属アルミニウムに崩壊して水素を遊離し(式4)、次いで、さらに高い温度でNa3AlH6から水素が再び遊離してNaHとAlが生成する(式5)。NaAlH4の熱分解の全過程は式6で示される(NaHのNaと水素への解離は相当に高い温度においてのみ起こる)。

$$NaAlH_4 \longrightarrow 1/3 Na_3AlH_6 + 2/3 Al + H_2$$
 (4)

$$1/3 \text{ Na}_3 \underline{\text{AlH}}_6 + 2/3 \underline{\text{Al}} \longrightarrow \underline{\text{NaH}} + \underline{\text{Al}} + 1/2 \underline{\text{H}}_2$$
 (5)

$$NaAlH_4 \longrightarrow NaH + Al + 3/2 H_2$$
 (6)

対照的に、Na<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub>の熱分解は、式7に従って1段階で起こる。
Na<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub> ---> 3 NaH + Al + 3/2 H<sub>2</sub> (7)

NaA1H4およびNa3A1H6からNaH、A1および水素への熱解離(式6および7)が記載されており、関連のH2解離圧が実験的に測定されている(ダイモバら、1975)が、この反応の可逆性は明らかに現在まで認識されていなかった。即ち、NaA1H4からNa3A1H6への、およびこの後者からNaHおよびA1への分解は、「不可逆的」であると言われている[ダイモバら、1975、557頁:「・・・NaA1H4の不可逆的な分解がNa3A1H6を導き、次いで、これがNaHに分解する」]。また、式6および7の反応が不可逆的であると考えられることは、引用論文からも見ることができる。これは、H2解離圧がH2脱着の方向でのみ測定されているという事実による(この文献の5頁を参照)。同グループの以前の研究

[ダイモバら、Dokl. Akad. Nauk SSSR 1974、215、1369、E

ng1.256、「溶融物におけるアルカリ金属アルミニウム水素化物の直接合成」] において、特に、270~280℃以下の温度および175バールを越える圧力において、溶融状態でNa、A1および水素からナトリウムアラナート(NaA1H4)を直接合成することが報告されている(式8)。これらの参考文献から、反応物質間の緊密な接触を可能にするはずであるこの合成条件下で、反応混合物が液体形態で存在することがわかる。水素化ナトリウム(NaH)は初めに溶融することなく約420℃で分解するので、NaH(固体)、A1(固体)およびH2からのNaA1H4の合成は、引用された文献からは予測することができない。

従って、従来技術からは、NaA1H4またはNa3A1H6を可逆的なH2貯蔵材料として使用しうることは予見または予測することができなかった。しかし、驚くべきことに、NaA1H4またはNa3A1H6の熱分解(式6および7)の後に活性形態で得られるNaH/A1混合物が、ある種の条件下でそれぞれNaA1H4またはNa3A1H6に再水素化されることを見い出した(実施例1および4)。水素の遊離を伴なうナトリウムアラナートの熱分解過程と水素の取込みによるその再生合成を繰返すことができるので、このナトリウムアラナート/(NaH+A1)系を可逆的なH2貯蔵系として用いることができる。水素と金属水素化物(NaH)および金属(A1)の固体混合物の可逆反応(式9および10)に基づく第1の水素貯蔵系が存在する。程度は異なるが、これは、式(1)に従って定義される他のアルカリ金属アラナートにも当てはまる。

$$NaAlH_4 \iff NaH + Al + 3/2 H_2$$
 (9)  
固体 固体

$$Na_3AlH_6$$
  $\Longrightarrow$   $3NaH + Al + 3/2 H_2$  (10)  
固体 固体

本方法の別の発明的特徴は、アルカリ金属アラナートによる水素の遊離および 取込みの過程を、触媒の添加によってより完全に進行させるか、または促進しう ることである。水素の脱充填および充填反応(それぞれH<sub>2</sub>脱着およびH<sub>2</sub>吸着)を 触媒させるために、可逆的なアルカリ金属アラナート(1)を、本発明に従って他の金属化合物でドープ処理する。このようなドープ処理のために、アルカリ金属アラナートを、有機溶媒中または無溶媒で他の金属化合物と反応させるか、またはそれとともに機械的に攪拌する。適当なドープ物質(dopant)は、周期表のIII~V族の遷移金属(Sc、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta)の化合物ならびに鉄、ニッケルおよび希土類金属(La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy;Ho、Er、Tm、Yb、Lu)の化合物である。好ましいドープ物質は、列挙した金属のアルコラート、ハロゲン化物、水素化物および有機金属および金属間化合物である。また、これらの組合せを用いることもできる。ドープ物質は、アルカリ金属アラナート(1)を基準に1~5 モル%の量で用いる。遷移金属がより高い酸化状態で存在するときには、これらを、ドープ処理の過程において、過剰に存在するアルカリ金属アラナートによって低原子価の酸化状態まで還元する。ドープ処理中の水素発生によって、還元過程を検出および定量することができる。

可逆的な $H_2$ 貯蔵材料としての、例えば動的使用のための金属水素化物の重要な特徴は、異なる操作温度における水素脱着の速度である。 $H_2$ <u>脱着</u>の触媒による促進によって、技術的応用に対して十分に高い速度で脱着が進行する温度を大きく低下させることができる。即ち、例えば図1(実施例2)は、ドープ処理していない $N_{33}$ A1Heが、160Cにおいて目立った速度ではほとんど水素を遊離しないことを示す。200Cであっても、脱水素化は比較的低いままである。対照的に、2モル%の $T_1$ でドープ処理した $N_{33}$ A1Heにおいては、脱着は160Cでほぼ一定の速度で進行し、既に $4\sim5$ 時間内に実質的に完了する。このことは、 $T_1$ ドープ処理した $N_3$ A1Heにおいたときの、未ドープのものからの $H_2$ 脱着でも同様である(図2、実施例5)。

他の金属のドープ処理による、可逆的なアルカリ金属アラナートH2貯蔵系の

 $H_2$ 吸収特性の改善を、多数の脱水素化/再水素化サイクル(サイクル試験)における $H_2$ 吸収の速度および程度の両方によって示すことができる。 2 モル%のTiでドープ処理した $Na_3A_1H_6$ /( $3N_3A_1H_4$ )系の $H_2$ 取込みの改善を、ある水

素化条件下で対応する未ドープ処理系と比較して図3に示す(実施例1)。Tiドープ処理した系の可逆的な $H_2$ 含有量は、未ドープ処理の系の含有量に比べて有意に高い。さらに、Tiドープ処理した $Na_3A1H_6$ は、未ドープ処理材料に比べて、より高いサイクル安定性を示す。

可逆的な $NaA1H_4$ /(NaH+A1)系の $H_2$ 吸収性の劇的な増加が、Tiドープ処理の結果として、例えば2モル%のTiC13を用いて得られる。代表的なサイクル試験(図4、実施例4)において、ドープ処理した試料の可逆的な $H_2$ 含有量は3.1から4.2重量%であり、一方、ドープ処理していない試料は、同一の水素化条件下で $0.5\sim0.8$ 重量%の水素を貯蔵するにすぎない。

Tiドープ処理による可逆的なNaAlH4/(NaH+Al)系のH2吸収の速度および程度の改善は、図5(実施例5)の水素化曲線によって特に明瞭に示すことができる。この図に示されているように、Ti(OBu)4でドープ処理したNaAlH4の脱水素化によって得られるNaH+Al混合物は、TiCl3ドープ処理材料よりもかなり早く170℃/152~125バールでNaAlH4に水素化することができる。これらの条件下で15時間後の再水素化の程度は、Ti(OBu)4およびTiCl3の両ドープ処理で3.9重量%のH2である。同一の水素化条件下で、未ドープ処理NaAlH4を用いて0.8重量%のH2の再水素化度が達成されるにすぎない(実施例4)。

水素の充填および脱充填が主要(熱力学)側面のもとで可能である条件ならびに最大達成可能H2貯蔵能力に関する可逆的な金属水素化物/金属の系の評価は、いわゆる濃度-圧力等温線(cpi図)によって行うのが普通である。180および211℃で2モル%のTiを用いてドープ処理したNaA1H4/(NaH+A1)系(実施例4)の実験的に得たcpi図を図6に示し、211℃でTiドープ処理したNa3A1H6/(3NaH+A1)系およびNa2LiA1H6/(2NaH+LiH+A1)系(実施例1および3)のcpi図を図7に示す。これらの図に示すように、本発明の水素化物系

のcpi図は、H2脱着およびH2吸収の両方向に作成することができ、これは、可逆的なH2貯蔵における有用性の証拠を与え、引用した文献(前記)に見られるNa

A1H4およびNa3A1H6の熱分解の不可逆性の仮定を反証するものである。

NaA1H4/(NaH+A1)系のcpi図(図6)において、NaA1H4の2段階解離( 式4および5)に対応する2つの温度依存性の圧力プラトーを見ることができる 。対照的に、Na3A1H6/(3NaH+A1)系のcpi図(図7)は、Na3A1H6の1 段階の可逆的解離(式7)に対応して、1つの圧力プラトーだけを示す。圧力プラ トーが広いことから、Tiドープ処理したNaAlH4/(NaH+Al)系(図6)は、 第1の解離工程により3.2重量%の、第2の解離工程により1.7重量%の、そ してこの2つの解離工程により4.9重量%の最大達成可能H2貯蔵能力を有する ことがわかる。実施したサイクル試験(図4、実施例3)において、4.1重量% までのH2の貯蔵能力が、水素化条件に依存して2つの解離段階により達成され る。Tiドープ処理したNa3A1H6/(3NaH+A1)系(図7)は、2.7重量%の H2の最大貯蔵能力を持ち、サイクル試験(図3、実施例1)において、2.3 重量 %までのH2が達成される。このように、可逆的なNaA1H4/(NaH+A1)系は 、相当に高い可逆的なH2貯蔵能力の点でNa3A1H6/(3 NaH+A1)系とは区 別される。これには、前者の系が、高いH2平衡圧(図6)のゆえに水素充填(例え ば、170℃で;実施例4、図4)するために比較的高い水素圧力(例えば、13 0~150バール)を必要とするという欠点が伴なわれる。対照的に、比較的低 いH2平衡圧(図7;211℃で32~34バール)のゆえに相当に低い水素圧力( 例えば、200℃で40~60バール;実施例1、図3)のもとで水素充填を行 いうるということが、Na3A1He/(3NaH+A1)系の特徴である。

特定温度での本発明のアルカリ金属アラナート系の水素充填および水素脱充填 (例えば、式9および10)のための条件は、熱力学に起因し、かつ実験的に測定 しうる水素平衡圧(図6および7)によって支配される。外部H2圧力が水素平衡 圧を越え、系が充填されていないかまたは部分的に充填された状態あるときには 、H2吸収が起こる。逆に、外部H2圧力が水素平衡圧より低く、系が充填されて いるかまたは部分的に充填された状態あるときには、H2脱着が起こる。有限の

値を達成するためのH2吸収またはH2脱着の速度のために、H2充填またはH2脱充填が起こる温度は、約100℃より低い温度であってはならない。ある温度で

の水素充填のために、水素平衡圧よりも $0.1\sim100$ バール高い外部 $H_2$ 圧力、 好ましくは水素平衡圧よりも $2-3\sim50$ バール高い外部 $H_2$ 圧力を用いるべきで ある。水素脱充填のためには、水素平衡圧より0.1バール低い圧力 $\sim0.1$ バール、好ましくは水素平衡圧より2-3バール低い圧力 $\sim$ 約1バールの外部 $H_2$ 圧力を用いるべきである。

特に重要であるのは、211℃で唯一の非常に顕著な圧力プラトーを有する、 Tiドープ処理した Na2LiAlHe/(2NaH+LiH+Al)系のcpi図である[こ のプラトーは、NasAlHe/(3NaH+Al)系と比較して、低圧側に約20バー ルシフトしている](図7、実施例3)。Na2LiAlH6のcpi図におけるNa3AlH 6のものと異なる唯一の圧力プラトーの存在は、これが、Na3A1H6とLi3A1H 6の混合物ではなく、2.9重量%の最大H2貯蔵能力(実際には2.7重量%まで のH2が達成可能である)を有するこれまで未知の可逆性金属水素化物系であるこ とを明瞭に示すものである。さらにこの図から、本水素化物系の可逆的なH2解 離圧力、即ち、熱力学的性質の十分にねらいを定めた「注文通り」の変化がNas A1H6中のナトリウムをリチウムにより部分置換することによって可能であるこ とを観察することができる。金属成分の部分的交換によるこのような熱力学パラ メーターの十分にねらいを定めた変化は、現在まで、特に可逆性金属水素化物系 LaNi5He/LaNi5を用いて可能であった。これらは、特に、異なるH2解離圧 を有するこのような金属水素化物の2またはそれ以上の組合せが金属水素化物熱 ポンプの機能の基礎となるということにより、技術的に重要である(ザンドロッ ク 92、234-237頁)。

さらに、研究した3種の系すべてのcpi図(図6および7)は、技術的応用の観点から重要なこれら系の2つの他の特徴、即ち、履歴効果がないこと(H2吸収曲線はH2脱着のものと同一である)、およびH2圧力プラトーのほとんど水平の経過を示す。履歴効果がないことは、圧力(従ってエネルギー)の内的損失がこれら系の水素充填および水素脱充填中に起こらないことを意味する。H2圧力プラト

一の水平な経過の結果は、水素化物の床が一定温度にあるときに、ガス容量において一定の水素圧力で、水素充填および水素脱充填が進行しうることである。

Tiドープ処理したNaAlH4(式4)およびNa3AlHa(式7)系の温度に対する  $H_2$ 解離圧の依存性を、180および211℃でのcpi図を用いて実験的に確かめた (実施例1および4)。 $H_2$ 解離圧のゆえに、Tiドープ処理したNaAlH $_4$ 系の第1の解離工程は、いわゆる低温水素化物系と分類すべきであり、第2の工程は、中温水素化物系と分類すべきである(ブッフナー、1982、26-29頁)。即ち、2工程の可逆的なTiドープ処理した金属水素化物系NaAlH $_4$ /(NaH+Al)(式6)は、低温および中温水素化物工程からなる。本発明は、軽金属Na、LiおよびAlに基づく可逆的な低および中温度の水素化物系を初めて提供するものである。これらの可逆的な $H_2$ 容量は、これまで既知の低および中温度の水素化物(前記を参照)のものよりも理論的および実際的に高い。

本発明の可逆的なアルカリ金属アラナートは、動的および静的使用のための水素貯蔵系として適している。これらの技術的利点は、 $MgH_2$ などの高温水素化物と比較したときには、大きく低下した操作温度(例えば、 $\geq 300$  ℃の代わりに 150 ℃)であり、低温水素化物と比較したときには、より高い $H_2$  貯蔵能力およびより低い概算材料コストである。比較的低いアルカリ金属アラナートの反応エンタルピー(前記を参照)および低い操作温度のゆえに、例えば燃料電池または燃焼エンジンのための $H_2$  貯蔵材料として用いたときに、水素消費体は、アラナートから水素を脱着させるのに必要な温度レベルで十分な排熱を供給することができると考えられる。即ち、例えばリン酸燃料電池の操作温度(即ち、160 ℃)は、この温度範囲内である[ベントレイ(J. Bentley)ら、P roc. Intersoc. Energy Convers. Eng. Conf. 1994、29 th、1103 を参照]。燃料電池として使用するための別の利点は、アラナートから脱着される高純度の水素(特に、一酸化炭素を含まないなど)である。

全エネルギー密度を高めるために、H2貯蔵材料としてのアルカリ金属アラナートを、多数の異なる方法で、水素化マグネシウム貯蔵材料と混合することができる。さらに、適当であればこれらを、MgH2/Mgに基づく高温熱貯蔵におけ

る中間H2貯蔵材料として用いることもできる[リッター(A. Ritter)、VGB Kraftwerkstechnik(英語版) 1 9 9 2 、7 2 、3 1 1 を参照]。 以下に実施例を挙げて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれら実施 例に限定されるものではない。空気感受性の物質を用いる全ての実験は、保護雰 囲気(例えば、アルゴン)下で行った。使用した溶媒は、空気および水を含まない ものであった。

<u>実施例1</u> 可逆的なH<sub>2</sub>貯蔵材料としてのNa<sub>3</sub>A1H<sub>6</sub>およびβ-TiCl<sub>3</sub>ドープ 処理したNa<sub>3</sub>A1H<sub>6</sub>

ザクハルキン(Zakharkin)ら[Dokl. Akad. Nauk SSSR、英語版、1962、145、656]の方法により、ヘプタン中でNaAlH4およびNaHから Na3AlH6を調製した。市販のNaAlH4をTHF中に溶解し、エーテルで沈殿 させることによって精製した[クラーゼン(Clasen)、Angew. Chem. 1961、73、322]。真空下で乾燥した後、得られた結晶性NaAlH4は、赤外(IR)スペクトル(KBr)において、約720、900および1670cm<sup>-1</sup>の領域に非常に広い水素化物のバンドを示した。錯体化した THFまたはエーテルに由来するバンドはスペクトル中に存在しない。元素分析値(NaAlH4としての計算値): Na 42.71(42.75); Al 49.46(49.96); H 7.62(7.47); C 0.28(0.0)%。NaAlH4のアルコール分解は、計算水素量の99.3%を生じた。

精製したNaAlH4(16.57g、0.31モル)およびNaH[フルカ(Fluka)] (14.87g、0.62モル)をn-ヘプタン(120ml)中に懸濁させ、懸濁液を、オートクレーブ中、140パールのH2圧力および162℃(内側温度)で72時間、激しく攪拌した。Na3AlH6を濾過により溶媒から分離し、ペンタンで洗浄し、真空化に乾燥して30.90gの微細な明るい灰色の粉末を得た。Na3AlH6を、X線粉末回折分析およびIRスペクトル分析[KBr;500-1000および約1300cm-1に非常に広いバンド;約1700cm-1のバンド(前記を参照)は存在しない]によって同定した。Na3AlH6の元素分析値(計算値):Na67.27(67.62);Al26.15(26.45);H5.84(5.93);C0.88(0.0)%。約1g試料の熱体積分析(270℃まで4℃/分;Chem.Ing.Tech.1983、

55、156)は、3 NaH+Alへの解離(式7)に対して計算した水素量の96%を生じた。

チタンでドープ処理するために、Na3AlHe(15.99g、157mモル)を β-TiCl3(0.48g、3.1モル)と混合し、これにエーテル(30ml)を加えた。 攪拌懸濁液は直ちに暗褐色になり、H2発生が始まった。H2発生が終了(40分)したときに、攪拌懸濁液は110ml(4.6mモル)のH2を遊離した。エーテルを真空下に蒸発させ、残留物を真空下に乾燥させて、16.46gのTiドープ処理したNa3AlHeを褐色の空気感受性粉末として得た。そのIRスペクトルはNa3AlHeのものと一致していた(前記を参照)。元素分析値(計算値):Na65.92(65.63);Al24.75(25.68);H5.28(5.76);Ti1.28(0.91);Cl1.86(2.02);C0.74(0.0)%。270℃および500℃まで行った熱体積分析(前記を参照)は、それぞれ3NaH+Alおよび3Na+Alへの解離に対して計算される水素量のそれぞれ37%および98%を生じた。Tiドープ処理したNa3AlHeから3NaH+Alへの熱体積曲線は、純粋なNa3AlHeと比較して低温側に約50℃シフトする。

可逆的なH2貯蔵材料としての安定性を試験するために、純粋なおよびTiドープ処理したNa3A1H6それぞれの2.6g試料を、同一条件下に多数の脱水素化/再水素化サイクル(サイクル試験)にかけた。本実施例におけるサイクル試験は、いわゆる開放系において行った。即ち、新鮮な水素(工業用水素、99.9%)をそれぞれの水素化において水素圧力タンクから取り、それぞれの脱水素化において水素を常圧に対して脱着させた。

脱水素化:室温から270℃まで試料を4℃/分で加熱し、次いで、 $H_2$ 発生が終了するまで温度を一定に維持する。 $H_2$ 発生の時間経過を試料の内側温度とともに、自動ガスビュレットを用いて記録することができる[Chem. Ing. Tech. 1983]。水素化は200℃で5 1/2時間行い、その間にオートクレーブ中の $H_2$ 圧力は60から約40バールに低下する。

純粋なおよびTiドープ処理したNa3A1H6のサイクル数に対する水素貯蔵能力(脱水素化中に遊離した水素量によって測定)の依存を図3に示す。言及した条

件下で、Tiドープ処理した $Na_3A1He$ /(3NaH+A1)系の可逆的な $H_2$ 含有量は、 $2.1\sim2.5$ 重量%(理論的 $H_2$ 含有量:2.84重量%)であり、これは、ドープ処理されていない $Na_3A1He$ のものより有意に高い。さらに、Tiドープ処理した $Na_3A1He$ は、純粋な $Na_3A1He$ よりも相当に良好なサイクル安定性を示す。

<u>実施例2</u> 可逆的なH<sub>2</sub>貯蔵材料としての純粋なおよびTi(OBu)₄ドープ処理 した Na<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub>;温度の関数としてのH<sub>2</sub>脱着速度;100サイクル試験

Na<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub>(実施例 1) (9.58g、94mモル)をエーテル(30ml)に懸濁させ、この懸濁液にチタンテトラーnーブチレート[Ti(OBu)<sub>4</sub>](0.64ml、1.9m モル、2モル%)を攪拌しながら加えた(隔壁から注射器により)。発生したH<sub>2</sub>の量(実施例 1を参照) は93mlであった(2.1 H<sub>2</sub>/Ti)。真空下にエーテルを蒸発させた後、10.13gのTiドープ処理したNa<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub>が残った。

可逆的な $H_2$ 貯蔵材料としての有用性を調べるために、純粋なおよびTiドープ処理した $Na_3A1H_6$ の $H_2$ 脱着速度を、140、160、180 および200  $^{\circ}$  の温度で測定した。このために、ガラス容器中に入れたアラナート試料(それぞれ 1.75g)を各温度に予備加熱したオーブン中に入れ、 $H_2$ 発生の時間経過をガラス容器に接続した自動ガスビュレットを用いて記録した(Chem. Ing. Tech. 1983; 図1 を参照)。図1 からわかるように、Tiドープ処理は $Na_3A1H_6$ の $H_2$ 脱着性の劇的な改善を引き起こす。

2モル%のTi(OBu)4でドープ処理したNa3A1Heの別試料(前記を参照)(7.41g)を、閉鎖系において100サイクルの脱水素化/再水素化試験にかけた。試料(約1.0g/mlのタブレットに予め圧縮しておいた)を、細管により100ml圧力タンクに連結した45mlオートクレーブ中に入れた。指定した時間間隔で、オートクレーブを交互に、脱水素化のために230℃で1 1/4時間加熱し、そして再水素化のために時間を変化させて170℃で維持した。30~42バールの範囲内で系中のH2圧力の変動を、オートクレーブの温度とともに圧力/電圧変換器を用いて2チャンネルプロッターで記録した。系における圧力変動により、試料の可逆的なH2容量が、1 1/4および4 1/2時間の水素化時間に対して100サイクル試験において、それぞれ1.64-1.83および1.79

06重量%であることを測定することができた。

実施例 3 可逆的な $H_2$ 貯蔵材料としての $\beta$  - Ti  $Cl_3$  ドープ処理した $Na_2$  Li  $AlH_6$ 

n-ヘプタン中、1:1:1のモル比でNaAlH4とNaHおよびLiHを反応させることによってNa2LiAlH6を調製した。N-ヘプタン(90ml)中のNaAlH4(6.79g、126mモル)、NaH(3.04g、127mモル)およびLiH(0.97g、122mモル)から、実施例1と同様に、11.08gのNa2LiAlH6を微細な明るい灰色粉末として得た。Na2LiAlH6のIRスペクトルは、Na3AlH6のものと一致していた(実施例1;IRスペクトルによるNaH、LiH、またはNaAlH4の指標は存在しなかった)。元素分析値(Na2LiAlH6としての計算値):Na53.98(53.50);Al29.87(31.39);Li7.88(8.08);H6.50(7.04);C1.56(0.0)%。500℃まで行った熱体積分析(実施例1を参照)は、2Na+LiH+Alへの解離に対して計算した水素量の98%を生じた。

実施例1の記載のように、エーテル中でNa<sub>2</sub>LiAlH<sub>6</sub>(5.87g、68mモル)を2モル%(1.4mモル、0.22g)の $\beta$ -TiCl<sub>3</sub>でドープ処理した。ドープ処理により発生したH<sub>2</sub>量は2.1mモルであった。得られた6.03gのTiドープ処理したNa<sub>2</sub>LiAlH<sub>6</sub>の元素分析値(カッコ内は計算値):Na 51.06(51.64);Al 30.17(30.30);Li 7.59(7.80);H 5.96(6.79);Ti 1.05(1.08);Cl 2.46(2.39);C 1.71(0.0)%。211℃でのTiドープ処理した Na<sub>2</sub>LiAlH<sub>6</sub>のcpi図を図7に示す。Tiドープ処理したNa<sub>2</sub>LiAlH<sub>6</sub>を、実施例1で用いた条件と同じ条件下で28サイクル試験にかけた。図9に示すように、この系の可逆的なH<sub>2</sub>含有量は2.10~2.51重量%である。16時間の水素化時間を用いて、2.7重量%までのH<sub>2</sub>容量を達成することができる。

<u>実施例4</u> 可逆的なH<sub>2</sub>貯蔵材料としてのNaAlH<sub>4</sub>およびβ-TiCl<sub>3</sub>ドープ処理したNaAlH<sub>4</sub>

精製したNaA1H4(実施例1)(26.83g、0.50モル)を、実施例1の記載のように、エーテル(150ml)中で2モル%(10.2mモル、1.58g)のβ
-Ti

C13を用いてドープ処理した。ドープ処理により発生したH2量は14.6mモルであり、これから、チタンの0価状態への還元を結論することができる。得られた28.33gのTiドープ処理したNaAlH4の元素分析値(計算値): Na 41.80(40.27); A1 46.81(47.26); H 6.95(7.06); Ti 1.46(1.68); C1 2.79(3.73); C 0.20(0.0)%。Tiドープ処理したNaAlH4のIRスペクトルは、純粋なNaAlH4(実施例1)のものと一致していた。200、270および500℃まで行った熱体積分析(実施例1を参照;4℃/分)は、それぞれ1/3 Na3AlH6+2/3 A1(IRおよびX線粉末回折分析によって検出)、NaH+A1(X線粉末回折分析)およびNa+A1への解離に対して計算した水素量のそれぞれ104、96および97%を生じた。200℃までのTiドープ処理したNaAlH4の熱体積曲線は、純粋なNaAlH4のものと比較して低温側に85℃シフトする。

異なる水素化条件下に純粋なおよびTiドープ処理した $NaA1H_4$ の試料(2.4 g)を用いて行ったサイクル試験(脱水素化は実施例1の記載のように行った)の経過を図4に示す。Tiドープ処理した $NaA1H_4$ のcpi図を図6に示す。

実施例5 可逆的なH2貯蔵材料としてのTi(OBu)4ドープ処理したNaA1H

実施例2と同様にして、エーテル中でTi(OBu)4によるNaAlH4のドープ処理を行った。精製したNaAlH4(実施例1)(10.96g、203mモル)、エーテル(25ml)およびTi(OBu)4(1.39ml、2モル%)を用いた。発生した水素の量は205mlであった(2.1H2/Ti)。真空下で乾燥させた後、12.40gのTiドープ処理したNaAlH4を得た。異なる温度でのTiドープ処理および未ドープ処理NaAlH4の試料(1.35g)におけるH2脱着速度の測定を、実施例2の記載のように行った。測定結果(図2)は、特に、Tiドープ処理したNaAlH4が、160℃で数時間以内に4.5重量%のH2を既に供給することを示す。

精製したNaA1H4の別の試料(2.42g、44.8mモル)を、実施例2の記載のように2モル%のTi(OBu)4を用いてドープ処理した。しかし、エーテルの代わりに溶媒としてペンタン(10m)を用いた。混合物を室温で1時間攪拌した後、42m1のガスの発生が観察された。溶媒を蒸発させ、残留物を真空下で乾燥し

た後、2.61 gのTiドープ処理したNaAlH4が褐色粉末の形態で残った。これを熱分解(270℃まで、実施例1を参照)すると、5.0 重量%のH2に相当する1.56 LのH2(20℃/1バール)が生成した。170℃/152バールのH2(初期圧力)におけるこのようにして得た固体の再水素化の経過を、2モル%の $\beta$ -TiCl3でドープ処理したNaAlH4およびドープ処理していないNaAlH4(実施例4)の対応する熱分解試料の再水素化と比較して、図5に示す。言及した条件下で15時間の後に、Ti(OBu) $_4$ でドープ処理した試料は、78%の再水素化度(3.9 重量%のH2)を達成した。 $\beta$ -TiCl3ドープ処理した試料およびドープ処理していない試料の対応する値は、それぞれ78%(3.9%)および15%(0.8%)である。

実施例 6 可逆的なH₂貯蔵材料としてのTi(OBu)₄ドープ処理したNaAlH₄;無溶媒でドープ処理

固体形の精製NaA1H4(実施例1)(2.34g、43.3mモル)を磁性攪拌棒で回転させ、チタンテトラブチレート(0.30ml、0.88mモル)を隔壁から注射器で加えた。これにより、最初は白色のナトリウムアラナートが明るい褐色に変化し、40分以内に24mlの水素(=2.3H/Ti)の発生が起こった。次いで、この物質(2.49g)を可逆的な水素貯蔵材料として用いた。270℃までの熱分解(実施例1を参照)は1.46LのH2(20℃/1バール)を生じ、これは4.9重量%に相当した。残留物を170℃および143~120バールで15時間以内の再水素化にかけ、もう一度、上記の熱分解にかけた。可逆的なH2含有量は3.6重量%であり、これは74%の再水素化度に相当した。

## 実施例7~25

精製NaA1H4(実施例1)(1.3 gづつ)をそれぞれエーテル(20ml)に懸濁さ

せ、この攪拌懸濁液に、NaA1H4を基準に5モル%のそれぞれの金属化合物を加えた。 $20\sim60$ 分 $(H_2$ 発生の終了)後に、溶媒を蒸発させ、残留物を真空下に乾燥した。これらを実施例1記載のように270℃までの熱分解にかけ、発生した $H_2$ 量を測定した(表1の「1回目の熱分解」の欄)。次いで、これら固体を、120℃および150バール(最初の圧力)~最低130バールの $H_2$ 圧力において2

4時間、オートクレーブ中で水素化し、続いてもう一度、270℃まで熱分解した。2回目の熱分解のH2量と1回目の熱分解のH2量の比(%)が、表1に挙げた再水素化度を与える。

実施例26 可逆的なH₂貯蔵材料としてのTi(OBu)₄<u>および</u>LaNisドープ 処理したNaAlH₄

固体形の精製NaA1H4(実施例1)の試料(1.87g、34.6mモル)をLaN is粉末( $\alpha$ 、99.5%)(380mg、17重量%)とともに攪拌し、次いで、実施 例2の記載のようにエーテル(20ml)中で2モル%のTi(OBu)4を用いてドープ処理した。発生水素量は34.6ml(2.1H2/Ti)であった。エーテルを蒸発 させ、真空下に乾燥した後、2.48gのLaNisおよびTi(OBu)4をでドープ 処理されたNaA1H4が得られた。270℃までの熱分解(実施例1と同様)は、4.1重量%のH2を生じた。脱水素化した試料の水素化(120℃/110~90バールのH2/24時間)の後、新たな270℃までの熱分解によって3.1重量%のH2含有量が示され、これは76%の再水素化度に相当した。対照的に、Ti(OBu)4のみでドープ処理されたNaA1H4の試料(実施例5)は、同一条件下で60%の再水素化度を示したにすぎなかった。

実施例27 可逆的な $H_2$ 貯蔵材料としての $TiCl_4$ ドープ処理された $KAlH_4$   $KAlH_4$ (2.46g、35.1mモル)をエーテル(20ml)に懸濁させ、 $TiCl_4$ (0.1ml、0.91mモル=2.6モル%)をこの攪拌懸濁液に加えた。自発的なガス発生が起こった。発生水素量は約200mlであった。エーテルを真空下で蒸発させた後、2.65gの $TiCl_4$ ドープ処理した $KAlH_4$ が黒色粉末の形態で得られた。320℃までの熱分解は2.4重量%の $H_2$ を生じた。脱水素化した試料の

水素化(140℃/150~140バール/18時間)の後、新たな320℃まで の熱分解によって0.8重量%のH2含有量が示され、これは32.5%の再水素 化度に相当した。

ドープ物質の関数としての脱水素化 NaAlH<sub>4</sub>の再水素化度\*<sup>)</sup> ドープ物質り 1回目の熱分解の 2回目の熱分解。) 実施例 再水素化度 <u>(H。の重量%)</u> 番号 <u>(H₂の重量%)</u> (%)7 5.52 0.55 10 8 TiCl 4.51 2.85 63 2.96 9 B-TiCl3 4.75 62 3.07 61 10 HTiCl·0.5THF 5.00 11 Ti(OBu)<sub>4</sub> 4.23 2.60 61 12 Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub> 4.48 2.34 **52** ZrCl<sub>4</sub> 4.71 2.59 55 13 14  $Cp_2ZrCl_2$ 4.40 2.89 66 15 VCl<sub>3</sub> 4.81 2.65 55 16 Cp<sub>2</sub>VCl<sub>2</sub> 4.47 2.11 47 NbCl<sub>2</sub> 1.91 17 4.59 42 18 YCl<sub>3</sub> 4.59 2.20 48 19 LaCl<sub>3</sub> 4.56 2.62 57 **54** CeCl<sub>3</sub> 4.53 2.47 20 PrCl<sub>3</sub> 4.51 2.64 59 21 68 22 NdCl<sub>3</sub> 4.543.10 4.42 2.77 63 23 SmCl<sub>3</sub> 24  $FeCl_2$ 4.65 2.13 46 **2.24** 4.69 48

NiCl<sub>2</sub>·1.5THF

a) 水素化条件:120℃/150~130バールのH2/24時間

b) NaA1H4を基準にそれぞれ5モル%

c) 室温から270℃まで4℃/分;次いでH2発生が終了するまで270℃

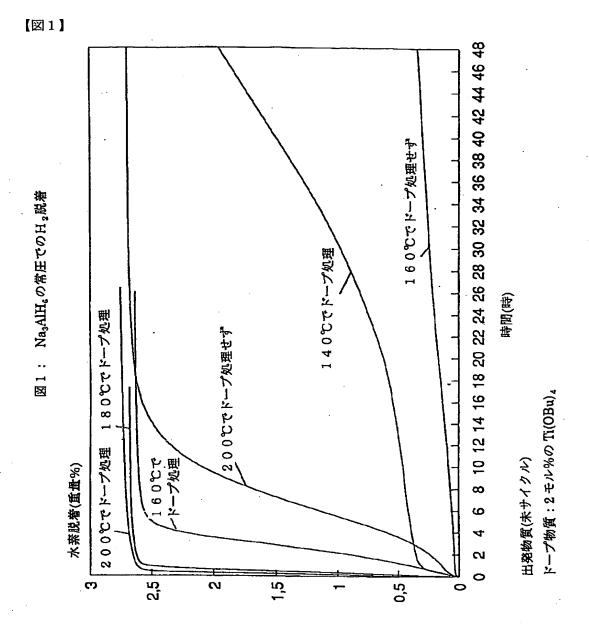
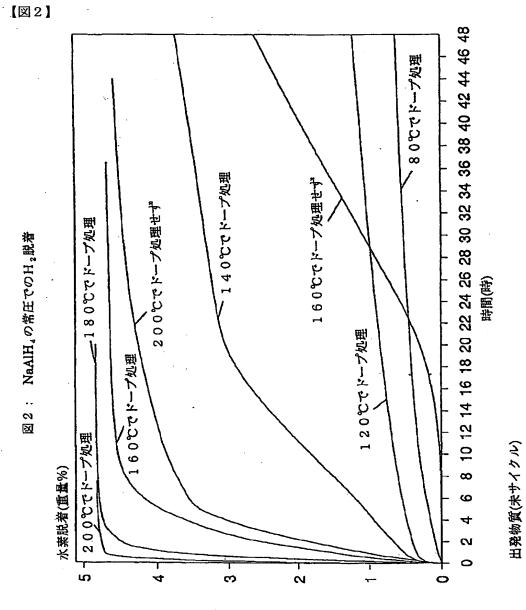


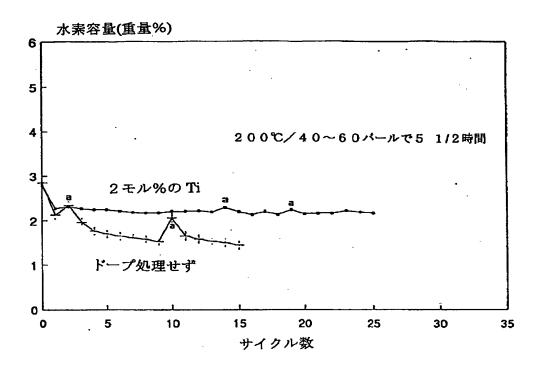
図2: NaAlH<sub>2</sub>の常圧でのH<sub>2</sub>脱着



ドープ物質:2 モル%の Ti(OBu)』

【図3】

図3: Na<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub>のサイクル安定性

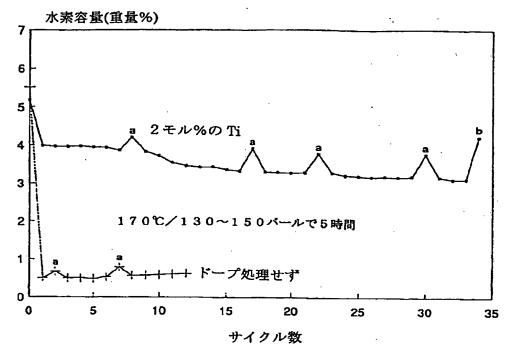


a)水素化時間:16時間

PALLON CONTRACTOR AND SPECIAL PROPERTY.

【図4】

図4: NaAlH<sub>4</sub>のサイクル安定性



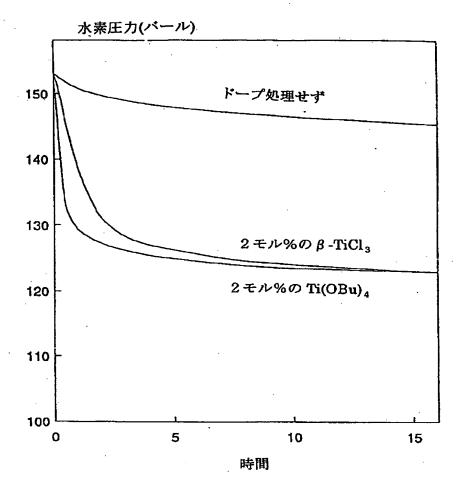
a)水素化時間:21時間

b)水素化時間:100時間

List man the Control feet and

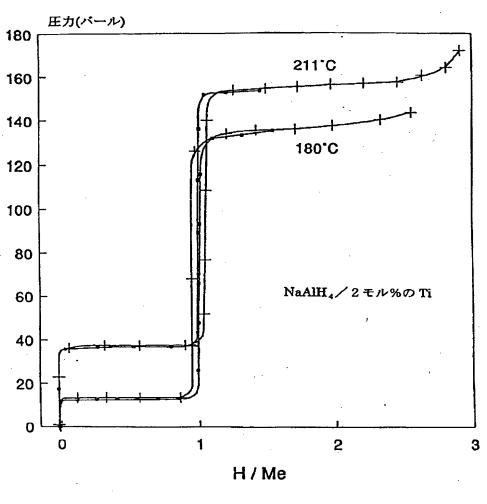
【図5】

図5: 170℃での脱水素化ナトリウム アラナートの水素充填



【図6】

図 6

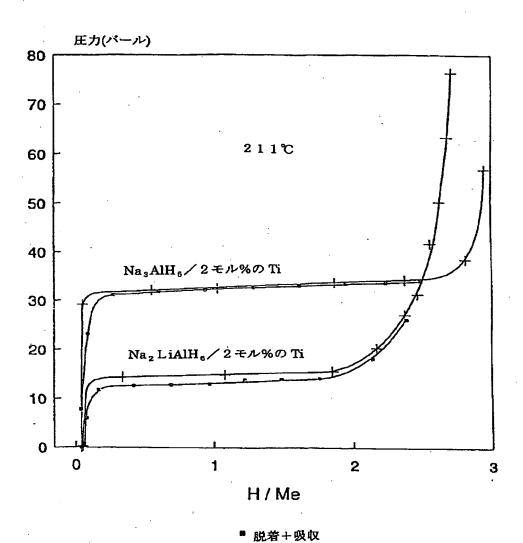


■ 脱着+吸収

Malaca Asserba National Control of

【図7】

図 7



Hazza II. separate to be Asti Inc. De-

## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		REPORT	Interr usl Application No				
			1	EP 96/03076			
A. CLASSI	FICATION OF SUBJECT MATTER						
IPC 6	C01B3/00						
·							
According to	International Patent Classification (IPC) or to both national classific	estion and IPC					
	SEARCHED						
1PC 6	ecumentation searched (classification system followed by classification CO1B	n symbols)					
Documentat	on searched other than minimum documentation to the extent that so	ch documents are in	chided in the fields s	arched			
Electronic 4	sta base consulted during the international search (name of data base	and, where practical	, search terms used)				
			•	•			
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT							
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the rel	event passages		Relevant to elaim No.			
X	DE,A,19 09 732 (GROSSE , ARISTID	1					
	19 February 1970	. 7					
	see page 7, line 7 - page 10, lin	e /					
A	US,A,3 931 395 (BECKERT WERNER F	ET AL) 6		1			
	January 1976	•					
	see claims 1,6						
À	US,A,3 313 598 (MARTIN E. GLUCKST	EIN) 11		1			
	April 1967 see claim 1						
	266 Ctaim T						
		-					
Puri	ber documents are listed in the continuation of box C.	V Patent (ami)	v members are listed	in annex.			
* Special categories of cited documents:  T later document published after the international filing date or gnority date and not in conflict with the application but							
considered to be of persecutar relevance mention							
"E" earlier document but published on or after the international  (Ring date  "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to							
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or involve an inventive step when the document is taken atoms which is cited to establish the publication date of another "Y" document of northerness reference: the defined invention							
"O" document referring to an oral dischourse, use, exhibition or document is combined with one or more other such docu-							
other means means, such combination being obvious to a person stilled.  'P' document published prior to the international filing date but							
later (	family						
Date of the actual completion of the international search  Date of mailing of the international search report							
17 October 1996 1 9 11. 96							
Name and mailing address of the ISA Authorized officer							
1	European Patent Office, P.B. 5818 Patenthan 2 NL - 2280 HV Rijsunja		_				
Td. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni, Fax (+31-70) 340-3016 Clement,							

Form PCT/ISA/218 (second sheet) (July 1992)

# INTERNATIONAL SRARCH REPORT

Patent document	ent document Publication Patent fami			96/03076	
Patent document ited in search report	date			date	
DE-A-1909732	19-02-70	FR-A-	2011354	27-02-70	
US-A-3931395	06-01-76	US-A-	3862052	21-01-75	
US-A-3313598	11-94-67	NONE			
•					
	•				
		•			
		•			
		•			
			÷		
	·			•	
				•	
			•		
	·				
•				•	
•					

Form PCT/ISA/218 (patent tamby annex) (July 1992)

## フロントページの続き

(72)発明者 シュビッカーディ,マンフレート ドイツ連邦共和国デーー45470ミュールハ イム、カイザーービルヘルムープラッツ1 番

# This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

# **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

□ BLACK BORDERS
□ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
□ FADED TEXT OR DRAWING
□ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
□ SKEWED/SLANTED IMAGES
□ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
□ GRAY SCALE DOCUMENTS
□ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
□ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

## IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

☐ OTHER:

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.